

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL SOUTIF

*Ancien élève de l'École normale supérieure,
Agréé de physique.*

PREMIÈRE THÈSE. — Contribution à l'étude du paramagnétisme nucléaire.

DEUXIÈME THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 décembre 1950 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES, *Président.*

Y. ROCARD }
P. GRIVET } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... CHÂTELET (M. A.).

PROFESSEURS

JULIA (G.).....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
DENJOY (A.).....	T	Théorie des Fonctions.	LAFFITTE.....	T	Chimie (P.C.B.).
LUTAUD (L.).....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
DARMOIS (E.).....	T	Enseignement de Physique.	COULOMB.....	T	Physique du Globe.
LÉVY (Robert).....	T	Physiologie comparée.	COUSIN (M ^{lle}).....	T	Biologie animale (P.C.B.).
VILLAT (Henri).....	T	Mécanique des fluides et applications	CHRÉTIEN.....		Chimie (P.C.B.).
JACOB (Ch.).....	T	Géologie.	DRACH (P.).....		Zoologie.
PASCAL (P.).....	T	Chimie générale.	KASTLER.....		Physique.
RAMART-LUCAS (M ^{me}).....	T	Chimie organique.	CHÂTELET.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	ÉPHRUSSI.....	T	Génétique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
BROGLIE (L. DE).....	T	Théories physiques.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
JOB.....	T	Chimie générale.	RIVIÈRE.....		Géologie (P.C.B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET.....		Biologie végétale (P.C.B.).
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	LUCAS.....		Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	THOMAS (A.).....		Évolution des êtres organisés.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	ARNULF.....		Optique appliquée.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	MORAND (Max).....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	SOLEILLET.....	T	Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CURIE (M.).....	T	Physique (P.C.B.).	DANJON.....	T	Astronomie.
REBAUD (G.).....	T	Hautes températures.	FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	JANET.....		Mathématiques générales.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN.....		Biologie animale (P.C.B.).
VAYON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DARMOIS (G.).....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CUGNAC (DE).....		Biologie végétale (P.C.B.).
BOURCART (Jacques).....		Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	CAUCHOIS (M ^{lle}).....		Chimie-Physique.
JOLIOT-CURIE (M ^{me}).....	T	Physique générale et Radioactivité.	THELLIER.....		Physique du Globe.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	AUDUBERT.....		Électrochimie.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET.....	T	Radio-Électricité
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	PONCIN.....		Mécanique des fluides.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
WYART.....	T	Minéralogie.	QUELET.....		Chimie (P.C.B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
AUGER (P.).....	T	Physique quantique et Relativité.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER.....		Physiologie générale.	JUNG.....		Pétrographie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	TRILLAT.....		Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique.	WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
CARTAN (H.).....	T	Mathématiques générales.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
			JACQUINOT.....		Physique (P.C.B.).
			VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES.....		Théories physiques.

Secrétaire..... MONIER (Ch.).



CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DU PARAMAGNÉTISME NUCLÉAIRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0012

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PARAMAGNÉTISME NUCLÉAIRE

PAR

MICHEL SOUTIF

I. — RAPPEL DES NOTIONS FONDAMENTALES.

LE MAGNÉTISME NUCLÉAIRE

L'ÉTUDE de la structure hyperfine des spectres conduit à attribuer à certains noyaux un moment cinétique de rotation sur eux-mêmes : $\vec{a}$. Ce moment a pour valeur $1/2$ ou un multiple de $1/2$, lorsqu'on prend comme unité $h/2\pi$:

$$a = i \frac{h}{2\pi}.$$

i est appelé le spin nucléaire.

Ce mouvement entraînant des charges, crée un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ proportionnel à $\vec{a}$. On posera $\mu/a = \gamma$, rapport gyromagnétique, quantité dont les dimensions sont celles de fréquence/champ, et qui peut être positive ou négative suivant le type de noyau envisagé. Le moment magnétique nucléaire, tout comme celui que l'on a coutume de lier au mouvement de l'électron sur son orbite, crée un paramagnétisme de même nature que le paramagnétisme électronique, mais beaucoup plus petit.

On peut appliquer la formule de LANGEVIN donnant la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{i+1}{3i} \frac{N\mu^2}{KT},$$

N étant le nombre de noyaux par unité de volume. Cette formule s'écrit également, puisque

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} i = \gamma \hbar i, \quad \text{en posant } \hbar = \frac{h}{2\pi},$$

$$(I-1) \quad \chi = N \frac{i(i+1)}{3KT} \gamma^2 \hbar^2.$$

C'est ainsi que, pour les protons de l'eau, à la température ordinaire,

$$i = \frac{1}{2}, \quad N = 6,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}, \quad \gamma = 2,67 \cdot 10^4 \text{ c.g.s.},$$

on trouve

$$\chi = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ erg/œrsted}^2.$$

La susceptibilité nucléaire est ainsi 10^6 fois plus faible que la susceptibilité paramagnétique électronique, et complètement négligeable devant le diamagnétisme sous-jacent qui apporte une susceptibilité de l'ordre de $10^{-6} \text{ erg/œrsted}^2$.

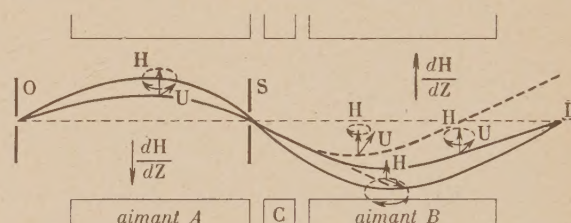


Fig. 1.

La première mise en évidence directe des moments magnétiques nucléaires est la célèbre expérience de RABI, que nous allons brièvement décrire.

Expérience sur la résonnance des jets atomiques⁽¹⁾.

Un jet atomique pénètre dans un champ très-inhomogène (fig. 1) qui joue un double rôle; il confère à chaque atome une énergie magnétique quantifiée et il groupe, en trajectoires distinctes, les atomes d'énergies différentes. Ces diverses trajectoires traversent ensuite un champ magnétique continu H_0 , puis un second champ inhomogène dont le seul but est de focaliser toutes les trajectoires sur un détecteur convenable (jauge de PIRANI, par exemple). On superpose alors au champ H_0 , un champ haute-fréquence de pulsation ω . Lorsque l'énergie $h\nu$ de ce rayonnement électromagnétique est exactement égale à la différence d'énergie entre deux sous-niveaux magnétiques nucléaires dans le champ H_0 , c'est-à-dire lorsque

$$(I-2) \quad \omega_0 = \gamma H_0 \quad (\text{cf. p. 204}),$$

⁽¹⁾ I. I. RABI, S. MILLMAN, P. KUSH & J. R. ZACHARIAS : *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 526.

les transitions sont induites entre les différents sous-niveaux, et les atomes ayant subi ces transitions se trouvent sur une trajectoire qui ne correspond plus à leur énergie et sont défocalisés. Lorsque ω varie, le détecteur indique un brusque minimum pour ω_0 .

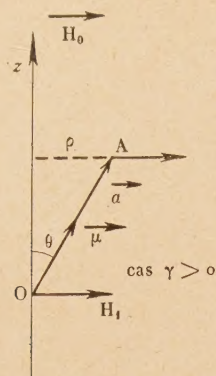


Fig. 2.

La réalisation de cette expérience est extrêmement délicate, mais a permis une série de recherches fort remarquables. Notons dès maintenant les points fondamentaux suivants :

1) Le couplage entre le moment nucléaire et les autres moments magnétiques électroniques de l'atome est le plus souvent nul.

2) Les couplages électriques (actions quadripolaires), ou magnétiques avec les autres parties de la molécule sont très-faibles. *Le noyau peut être considéré, en première approximation, comme isolé dans les molécules ou atomes d'un jet atomique.*

LA RÉSONNANCE PARAMAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

L'expérience de RABI prouve que, malgré sa très-faible valeur, le magnétisme nucléaire peut donner lieu à des effets notables lorsqu'on étudie son comportement au voisinage de la fréquence de résonnance $\omega = \gamma H_0$. Nous allons expliquer ce phénomène sur un modèle mécanique simple.

Supposons un système de spins nucléaires soumis à un champ constant H_0 dirigé suivant Oz (fig. 2). Chaque noyau se comporte comme un gyroscope. Sous l'influence du couple magnétique $\vec{m} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}_0$, il va effectuer un mouvement de précession autour de H_0 , tel que la vitesse de l'extrémité A de son vecteur moment cinétique, $\vec{a} = \vec{OA}$, soit parallèle et égale au couple perturbateur $\vec{m}$.

Tous les noyaux pour lesquels $\vec{a}$ et $\vec{\mu}$ sont de même sens ($\gamma > 0$) vont tourner dans le même sens; tous ceux pour lesquels $\gamma < 0$ tourneront en sens inverse.

Le mouvement de précession s'effectue à la même fréquence pour tous les noyaux de même γ , quel que soit l'angle θ . En effet, la vitesse du point A, $v = \rho \omega_0$

doit être égale à : $m = \mu H_0 \sin \theta$. On a donc, en remarquant que $\rho = a \sin \theta$,

$$\omega_0 = \frac{\mu}{a} H_0 = \gamma H_0.$$

La fréquence correspondante est la fréquence de LARMOR. Puisque tous les moments des noyaux d'un même corps tournent à la même vitesse dans le même sens, nous pouvons les composer en un moment macroscopique global M qui tournera aussi autour de H_0 à la fréquence de LARMOR; mais seules les fluctuations statistiques écarteront M de H_0 , et l'angle de ces deux vecteurs sera en moyenne nul.

Superposons maintenant à H_0 un champ haute-fréquence d'amplitude H_1 très-petite par rapport à H_0 , et dirigé suivant Ox perpendiculaire à H_0 . On peut décomposer H_1 en deux vibrations circulaires tournant en sens opposés autour de H_0 . L'une de ces deux vibrations tourne en sens inverse de M et son effet moyen sera toujours nul. L'autre vibration, au contraire, lorsqu'elle tournera juste à la fréquence de LARMOR, pourra céder au mouvement une énergie mesurable (mesures d'absorption de PURCELL & POUND). En outre, l'angle de M avec H_0 prendra une valeur notable, et l'on pourra également mesurer la force électromotrice induite par M dans une bobine d'axe perpendiculaire à Oz : c'est le principe de la *méthode d'induction nucléaire* [BLOCH (1)] que nous allons maintenant résumer.

La méthode de Bloch.

Le schéma de principe de la méthode est représenté par la figure 3.

Dans l'entrefer d'un électro-aimant E, créant un champ continu H_0 dirigé suivant Oz , se trouvent deux petites bobines superposées, d'axes respectifs Ox

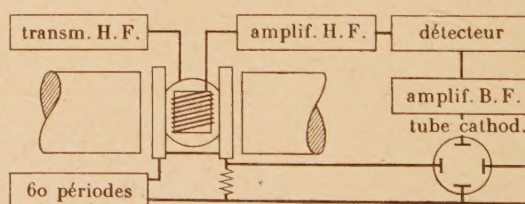


Fig. 3.

et Oy , contenant un échantillon des noyaux à étudier. La bobine Ox est attaquée par un générateur haute-fréquence et soumet ainsi l'échantillon au champ H_1 de pulsation $\omega = \gamma H_0$. La bobine Oy d'axe perpendiculaire à Ox ne reçoit en principe aucun flux de la bobine Ox et ne recueille que le signal d'induction nucléaire; elle est connectée à un amplificateur H.-F. Pour la commodité de la mesure, on superpose à H_0

(1) F. BLOCH : *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

un champ alternatif (fréquence du secteur) de très-faible amplitude, H_m , qui module le phénomène et permet une amplification basse-fréquence et l'inscription sur l'écran d'un oscillographe dont le balayage est synchronisé sur la fréquence de H_m .

La théorie du phénomène peut se faire en mécanique classique. Si nous considérons les effets globaux, nous pouvons poser $\vec{M}$, moment nucléaire par cm^3 et

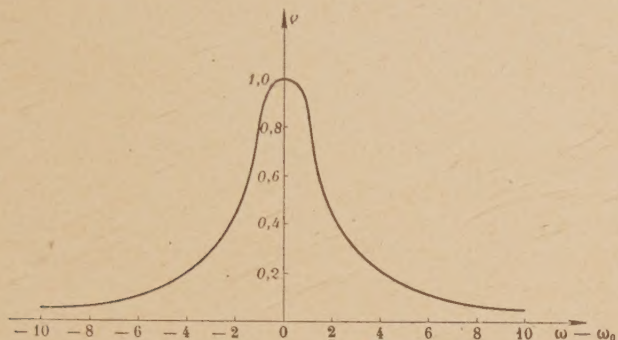


Fig. 4.

$\vec{A} = \Sigma \vec{a}$, moment cinétique par cm^3 . En raison de ce qui a été vu au paragraphe précédent, l'équation $\vec{\mu} = \gamma \vec{a}$ pourra s'écrire $\vec{M} = \gamma \vec{A}$.

Le théorème du moment cinétique $d\vec{A}/dt = \vec{M} \wedge \vec{H}$, devient

$$(I-3) \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \wedge \vec{H}].$$

Mais cette équation ne tient pas compte de deux aspects du phénomène.

1) L'amortissement de l'aimantation statique. —

Lorsque le champ magnétique H_0 est établi ou modifié, on n'obtient pas instantanément l'équilibre statistique caractérisé par l'équation $M_0 = \chi H_0$. De même, lorsque H_0 est coupé, l'orientation des spins nucléaires ne disparaît pas instantanément, mais est progressivement détruite par des interactions de toutes sortes, suivant une loi exponentielle, dont la constante de temps est appelée *temps de relaxation* T_1 . Si M_z est la valeur de M suivant Oz à l'instant t , il atteindra sa valeur d'équilibre M_0 suivant la loi :

$$(I-4) \quad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}.$$

2) L'amortissement de la résonance. — L'angle de M_z avec H_0 ne devient pas brusquement notable lorsque les conditions de résonance sont établies; de même lorsque les conditions de résonance sont supprimées, M_z ne revient pas instantanément sur H_0 . En effet on peut considérer que l'effet de la résonance est de donner la même phase à tous les spins précessionnant autour de H_z . De même lorsque l'excitation de la résonance cesse, les interactions de spin à spin

détruisent progressivement leur égalité de phase et M_z retombe progressivement sur H_0 . Les composantes M_x et M_y décroissent exponentiellement suivant une loi :

$$(I-5) \quad \frac{dM_x}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_x, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_y.$$

T_2 est appelé *temps de relaxation spin-spin*, tandis que T_1 est le *temps de relaxation spin-milieu*. Nous verrons

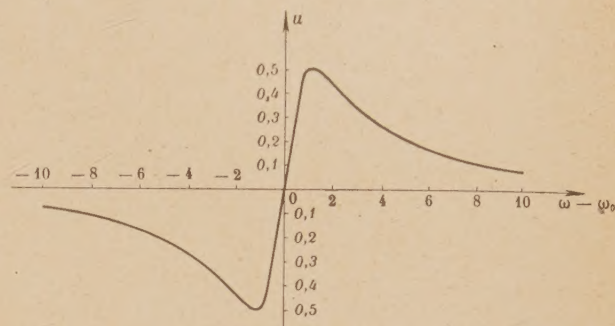


Fig. 5.

la raison de ces dénominations, au cours de l'étude sommaire du mécanisme quantique.

Les équations (I-4) et (I-5) jointes à (I-3) donnent le système différentiel :

$$(I-6) \quad \begin{cases} \frac{dM_x}{dt} - \gamma(M_y H_z - M_z H_y) + \frac{1}{T_2} M_x = 0, \\ \frac{dM_y}{dt} - \gamma(M_z H_x - M_x H_z) + \frac{1}{T_2} M_y = 0, \\ \frac{dM_z}{dt} - \gamma(M_x H_y - M_y H_x) + \frac{1}{T_1} M_z = \frac{1}{T_1} M_0. \end{cases}$$

qu'il faut joindre à

$$(I-7) \quad \begin{cases} H_x = H_1 \cos \omega t, \\ H_y = 0, \\ H_z = 0, \end{cases}$$

avec $H_1 \ll H_0$.

Pour intégrer ce système, on est conduit à poser (dans le cas où $\gamma > 0$) :

$$(I-8) \quad \begin{cases} M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t, \\ M_y = u \sin \omega t + v \cos \omega t. \end{cases}$$

Dans le cas d'un balayage suffisamment lent, les solutions sont :

$$(I-9) \quad \begin{cases} u = \frac{\gamma H_1 T_2^2 \Delta \omega}{1 + (T_2 \Delta \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} M_0, \\ v = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2 \Delta \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} M_0. \end{cases}$$

avec $\gamma H_0 - \omega = \Delta \omega$.

Les figures 4 et 5 montrent les variations de u et de v en fonction de la fréquence.

Le signal observé à l'aide du dispositif décrit plus haut est proportionnel à $|M_y|$, donc à $\sqrt{u^2 + v^2}$.

COMPARAISON ENTRE L'ABSORPTION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET L'ABSORPTION DE RÉSONNANCE OPTIQUE

Le mécanisme macroscopique précédent montre une interaction entre un rayonnement électromagnétique H_1 et un système de noyaux dont les spins ont été répartis entre sous-niveaux magnétiques, quantifiés grâce à H_0 . Ces phénomènes sont identiques à ceux étudiés en optique, et nous pouvons, par analogie, comprendre ce qui se passe à l'échelle atomique.

L'onde agissant sur un noyau peut le faire passer de son niveau initial à un niveau supérieur. C'est l'origine de l'absorption.

L'onde peut aussi faire sauter le noyau de son niveau initial à un niveau inférieur : il y a alors *émission stimulée* (dite d'EINSTEIN). La probabilité élémentaire de chacun de ces deux phénomènes est la même, mais l'effet statistique, le seul observable, peut être bien différent, puisqu'il traduit le degré de population des différents niveaux.

Malgré l'identité des mécanismes, il existe quelques différences d'aspects entre les transitions optiques habituelles et celles qui nous intéressent ici. Nous allons les examiner.

A) Les domaines de fréquence sont très-différents.

L'énergie totale d'un dipôle magnétique μ dans un champ H_0 étant $E = \mu H_0$, les énergies de chacun des $2i + 1$ sous-niveaux sont comprises dans l'intervalle $-\mu H_0, +\mu H_0$. Ainsi, pour $2i$ intervalles entre sous-niveaux, la variation totale d'énergie est $2\mu H_0$, la différence entre chaque sous-niveau est donc

$$\Delta E = \frac{\mu H_0}{i}.$$

La fréquence de transition correspondante est

$$\nu = \frac{\mu H_0}{ih}.$$

Or les moments magnétiques nucléaires ne dépassent pas en grandeur quelques magnétons nucléaires, le magnéton nucléaire valant $5,049 \cdot 10^{-24}$ ergs/œrsted. Ainsi, pour $i = 1/2$, $H_0 = 1000$ gauss, les fréquences de transition, de l'ordre de 10^6 c/sec, sont dans le domaine hertzien. Les méthodes de détection et de création des ondes électromagnétiques employées sont donc différentes de celles de l'optique habituelle.

B) L'énergie mise en jeu par une transition est beaucoup plus faible que dans le domaine optique.

En particulier, l'énergie d'une transition est faible devant l'énergie d'agitation thermique à la température ordinaire, tandis que c'est l'inverse dans le domaine

optique. Les populations des $2i + 1$ sous-niveaux étant données, en fonction de la population N_0 du niveau fondamental, par $N_i = N_0 e^{-E/KT}$, il résulte, du fait que $E \ll KT$, que tous les niveaux ont à peu près la même population (pour $\nu = 30$ Mc/sec, N_i et N_0 diffèrent de moins de $1/100000$).

En optique, au contraire, la différence entre deux niveaux consécutifs est très-élevée et seul, pratiquement, le niveau fondamental est peuplé.

C) La durée de vie d'un état excité.

Dans le domaine optique, la durée de vie d'un état excité est limitée, par l'émission spontanée, à des valeurs de 10^{-8} sec. Mais le coefficient d'émission spontanée, A , est donné en fonction du coefficient d'absorption B , par la relation connue :

$$A = \frac{8\pi h}{c^2} \nu^3 B.$$

Il varie donc comme ν^3 . Ici il sera très-faible. Pour les protons de l'eau, dans un champ de 10^4 œrsted, on a $A = 10^{-25}$ sec $^{-1}$, c'est-à-dire une durée de vie de 10^{19} années, alors que l'âge probable du monde est seulement de $3 \cdot 10^9$ années.

Comment peut donc s'établir, lors de l'application de H_0 , la répartition des atomes en niveaux, suivant la loi de BOLTMANN ?

Nous avons vu que le temps d'établissement de cette répartition (caractérisant l'équilibre thermique) est le temps de relaxation T_1 . Il est abaissé à des valeurs de l'ordre de la seconde, par l'émission induite. Les mouvements d'agitation thermique des noyaux voisins créent, au voisinage du noyau considéré, des fluctuations statistiques du champ intermoléculaire dont les fréquences occupent un spectre continu ayant une composante non nulle à la fréquence de transition ; d'où transition induite.

D) Saturation du phénomène.

Si nous appliquons un champ magnétique H.-F., celui-ci induira des transitions correspondant à l'émission stimulée ($\Delta m = -1$) comme à l'absorption ($\Delta m = +1$). Tant que les niveaux inférieurs seront plus peuplés que les niveaux supérieurs, l'absorption sera prépondérante. Mais ce phénomène tend lui-même à égaliser les populations des niveaux et, par suite, à diminuer les possibilités d'absorption. Lorsque la radiation excitatrice est assez intense, l'absorption tend à atteindre une saturation. Au contraire, en optique, où seul le niveau fondamental est occupé, l'émission stimulée joue un rôle très-faible et ce phénomène ne peut se produire.

LES TEMPS DE RELAXATION

A) Interactions spin-milieu.

Nous venons de voir que l'émission induite régit l'établissement de l'équilibre thermique, avec une rapidité décrite par un temps de relaxation T_1 . Le phénomène de saturation est évidemment combattu par ce mécanisme qui transfère de l'énergie du système de spins au milieu qui l'entoure. Plus le temps T_1 sera grand, plus la saturation sera facile à obtenir; d'où une mesure expérimentale du temps T_1 et le nom de temps de relaxation *spin-milieu*.

Le temps T_1 peut être calculé théoriquement en évaluant les probabilités de transitions induites. Le calcul a été fait par HEITLER & TELLER ⁽¹⁾ dans le cas d'échange d'énergie avec les vibrations du milieu supposé solide. BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND ⁽²⁾ ont étendu leurs résultats à tous les degrés de liberté des liquides, grâce à l'introduction du temps de corrélation de DEBYE.

Dans le cas simple où $i = 1/2$ (2 sous-niveaux magnétiques seulement), il est aisé de montrer que T_1 est donné par

$$T_1 = \frac{1}{2W},$$

où W est la probabilité de transition d'un sous-niveau à l'autre.

B) Interactions spin-spin.

Il convient de distinguer les échanges d'énergie entre un spin et les molécules, atomes, ou noyaux non magnétiques qui l'entourent — ce qui constitue à proprement parler des interactions spin-milieu —, et les échanges entre ce spin et un autre spin. Ce type d'interaction spin-spin ne peut évacuer d'énergie et n'a donc aucun effet sur le temps T_1 .

Raisonnons tout d'abord sur un modèle rigide comprenant des noyaux fixes de spin $1/2$ aux nœuds d'un réseau. Les effets de l'interaction spin-spin sont de deux types :

a) Le $i^{\text{ème}}$ noyau est entouré d'une multitude de noyaux. Chacun de ceux-ci peut avoir son spin parallèle ou antiparallèle au sien. Cela donne un grand nombre de possibilités à leur champ résultant δH . Le noyau envisagé est au total soumis au champ $H_0 + \delta H$; δH peut occuper toute une série de valeurs autour de 0 et la résonance se produit dans un intervalle de champ $2\delta H_{\text{max}}$; d'où une largeur de raie finie. On peut admettre que la forme de la courbe d'absorption est voisine de celle d'une courbe

de GAUSS. Dans ce cas on peut obtenir une bonne approximation de la largeur de la raie en calculant séparément le carré moyen de la contribution de chaque noyau et en prenant la racine carrée de la somme de ces carrés moyens, puisque l'orientation de chaque noyau est indépendante de celle des autres. On trouve, dans le cas général (i quelconque),

$$\overline{(\delta H)^2} = \gamma^2 \hbar^2 \frac{i(i+1)}{3} \sum_j \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6},$$

θ_{ij} étant l'angle fait avec H_0 par le vecteur $\vec{r}_{ij}$ joignant le $i^{\text{ème}}$ noyau au $j^{\text{ème}}$ noyau.

b) Les échanges d'énergies entre deux spins antiparallèles ne changent pas l'énergie globale du système de spins, mais limitent la durée de vie des états et par suite élargissent la raie.

L'effet de ce deuxième type peut être simplement exprimé en multipliant le $\overline{(\delta H)^2}$ précédemment donné par un coefficient simple calculé par VAN VLECK ⁽¹⁾ et égal à $9/4$.

Le $\Delta H = \sqrt{\overline{\delta H^2}}$ ainsi calculé est proportionnel à la demi-largeur de la courbe de résonance prise entre les points de pente maximum, lorsque cette courbe est rapportée à des abscisses exprimées en *champs*. A cette quantité on préfère souvent substituer la grandeur T_2 (temps de relaxation spin-spin) définie par

$$(I-10) \quad T_2 = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{1}{\gamma \Delta H}.$$

On a ainsi, pour l'ensemble des phénomènes *a* et *b*,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \gamma^2 \hbar^2 \frac{i(i+1)}{3} \left[\sum_j (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

1) **Effet du mouvement.** — L'expression précédente reste valable, mais $\vec{r}_{ij}$ et θ_{ij} sont fonctions du temps. Il est nécessaire d'en tenir compte dans l'évaluation de la fonction $\sum$ de l'expression précédente, ce qui exige un développement de $\sum$ en série de FOURIER, par rapport au temps.

L'effet du mouvement a une grosse importance pratique sur l'aspect de la courbe de résonance. Il provoque un découplage des spins entre eux, augmente donc le temps T_2 et, par suite, diminue considérablement la largeur ΔH de la courbe.

Les solides ont des raies larges, d'intensité faible.

Les liquides ont des raies fines et intenses.

2) **Effet de la relaxation spin-milieu.** — Les collisions entre les noyaux et les autres particules formant le milieu, limitent la durée de vie de chaque état. Nous devons ajouter à $1/T_2$ une fonction de T_1 traduisant cet effet. On peut montrer [BLOEMBERGEN ⁽²⁾]

⁽¹⁾ HEITLER (W.) & TELLER (E.) : *Proc. Roy. Soc.*, 133, 1936, p. 629.

⁽²⁾ BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) & POUND (R. V.) : *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.

⁽¹⁾ VAN VLECK (J. H.) : *Phys. Rev.*, 71, 1948, p. 1168.

⁽²⁾ Cf., note 2, ci-contre.

que le temps T_2 représentant les deux effets est donné par

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}.$$

Comme on a toujours $T_1 \geq T_2$, cette correction sera petite.

3) **Effet de l'inhomogénéité du champ H_0 .** — Lorsque H_0 n'a pas la même valeur dans toute l'étendue

de l'échantillon étudié, seuls quelques points de l'échantillon résonnent pour une valeur donnée de H_0 . Lorsque H_0 varie, ces divers domaines résonnent *successivement* et non *simultanément*; il y a accroissement artificiel de la largeur de la raie. Si la variation du champ à l'intérieur de l'échantillon est de $\pm \Delta H^*$ avec $\Delta H > \Delta H^*$, le temps de relaxation apparent sera

$$(I-11) \quad T_2^* = \frac{1}{\gamma \Delta H^*}.$$

II. — DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.

Les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés sont tous purement radio-électriques et ne font pas intervenir de jet atomique ou moléculaire. Nous avons signalé que les couplages entre les noyaux et le reste de la molécule ou les molécules voisines

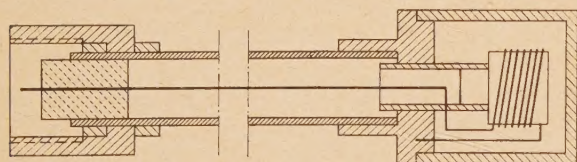


Fig. 6.

étaient faibles. Il est donc possible d'étudier les noyaux à partir de combinaisons chimiques les contenant.

Tous les corps étudiés dans ce travail sont des solides ou des liquides. Ils sont contenus dans une petite éprouvette en matière isolante (stéatite ou trolitul) sur laquelle sont directement bobinés les quelques tours de fil qui créeront le champ haute-fréquence H_1 .

Le type de ces bobines a été normalisé de manière à pouvoir servir indistinctement sur tous les appareils. Chacune se fixe à l'extrémité d'un bras coaxial qui l'alimente, la blinde et permet de la maintenir dans l'entrefer d'un électro-aimant (fig. 6). Ses dimensions sont les suivantes :

Diamètre externe : 10 mm, 8 spires de fil de 8/10 de diamètre au pas de 1 mm.

Coefficient d'auto-induction en présence du blindage :

$$L = 1 \mu H.$$

Coefficient de surtension dans les mêmes conditions :

$$80 < q < 100.$$

Diamètre intérieur : 8 mm.

Coefficient de remplissage :

$$\zeta = \frac{\text{volume occupé par la substance}}{\text{volume soumis au champ}} \cong 0,6.$$

ACTION DE LA RÉSONNANCE NUCLÉAIRE

Nous allons envisager comment se manifeste, dans la bobine, le passage à la résonnance.

Soit $H = H_1 \cos \omega t$, le champ haute-fréquence.

Il apparaît, au moment de la résonnance, un moment magnétique nucléaire dont la composante, suivant l'axe de la bobine, est

$$M = M_1' \cos \omega t + M_1'' \sin \omega t + M_0,$$

M_0 étant le moment magnétique en l'absence de résonnance (sa valeur est très-faible).

On peut écrire

$$H = H_1 e^{j\omega t},$$

$$M \sim (M_1' - j M_1'') e^{j\omega t}.$$

Si, par analogie au magnétisme statique, on pose $\chi = M/H$, il vient

$$\chi = \frac{M_1'}{H_1} - j \frac{M_1''}{H_1} = \chi' - j\chi''.$$

Il apparaît donc, au moment de la résonnance, une susceptibilité en partie complexe.

La susceptibilité χ'' est appelée *absorption paramagnétique nucléaire*, puisque l'énergie absorbée par cycle est

$$\oint \vec{M} d\vec{H} = \pi H_1^2 \chi''.$$

La susceptibilité χ' est appelée, par analogie avec l'optique des systèmes absorbants, la *dispersion paramagnétique nucléaire*.

Remarquons que l'on peut tirer de (I-7) et (I-8) :

$$(II-1) \quad \chi' = \frac{u}{H_1}, \quad \chi'' = \frac{v}{H_1},$$

et qu'ainsi, à champ H_1 constant, les quantités u et v définies dans la théorie de Bloch, sont proportionnelles à la dispersion et à l'absorption paramagnétiques nucléaires.

Supposons que la bobine fasse partie d'un circuit oscillant à auto-capacité. Soit L_0 la self, lorsqu'elle ne contient aucun noyau paramagnétique. La loi des vibrations forcées du circuit est donnée par

$$[-CL_0\omega^2 + jr_0C\omega + 1]i = i_0.$$

Si l'on introduit, dans la bobine, un corps paramagnétique, L_0 devient

$$(II-2) \quad L_0(1 + 4\pi\zeta\chi),$$

et l'équation

$$[-CL_0(1 + 4\pi\zeta\chi')\omega^2 + 1 + jC\omega(r_0 + 4\pi\omega L_0\zeta\chi'')]i = i_0;$$

on constate un changement relatif de fréquence :

$$(II-3) \quad \frac{\Delta f}{f} = 4\pi\zeta\chi',$$

et un accroissement de la résistance apparente qui devient

$$(II-4) \quad r = r_0 + 4\pi\omega L_0\zeta\chi'',$$

ou encore du coefficient de surtension qui passe de q_0 à

$$(II-5) \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + 4\pi\zeta\chi''.$$

Principe des mesures.

L'appareillage complet comprend :

a) un dispositif haute-fréquence dans lequel est incluse la bobine précédente. Le rôle de cette bobine est double : créer le champ excitateur H_1 , recueillir un signal lorsque les conditions de résonance sont remplies ;

b) un dispositif enregistreur pouvant comprendre des amplificateurs basse-fréquence. Nous utilisons en effet une modulation du signal de résonance, obtenue, comme dans la méthode de BLOCH, en modulant très-légèrement le champ directeur H_0 autour de la valeur de résonance, et cet artifice nous permet une amplification supplémentaire à la fréquence de la modulation ;

c) un électro-aimant créant un champ directeur H_0 suffisamment stable et homogène ;

d) un dispositif de modulation de H_0 utilisant le courant alternatif 50 c/sec du secteur.

Nous allons étudier successivement ces diverses composantes.

I. — L'ÉTAGE HAUTE-FRÉQUENCE.

Trois procédés bien différents ont été utilisés pour détecter la résonance nucléaire.

A) Le récepteur à super-réaction.

Ce récepteur est celui qui a permis nos premières observations de la résonance nucléaire. Directement inspiré d'un schéma proposé par ROBERTS (1), c'est un procédé d'investigation qui ne permet pas certaines mesures précises mais se recommande par la simplicité de sa mise en œuvre.

1) **Principe.** — Un récepteur à super-réaction est un générateur d'ondes sinusoïdales entretenues dont le fonctionnement est périodiquement interrompu à une fréquence (fréquence de découpage) faible par rapport à la fréquence de l'oscillation. Lorsque cesse l'interruption, l'établissement de l'oscillation est progressif et, en l'absence de toute perturbation extérieure, se produit uniquement sous l'influence des fluctuations thermiques. Mais si, au moment de l'établissement, le générateur se trouve soumis à une attaque extérieure de fréquence égale à sa fréquence propre, la croissance de la vibration sera plus rapide. L'amplitude de chaque train d'ondes est ainsi fonction de l'amplitude reçue. Après détection on obtient donc un courant continu qui suivra la modulation de l'onde reçue, à condition que la fréquence de celle-ci soit faible en comparaison de la fréquence de découpage.

Supposons maintenant que la bobine oscillatrice de ce générateur contienne des noyaux orientés par le champ continu H_0 faiblement modulé à 50 c/sec. Lorsque la fréquence de LARMOR sera exactement celle de l'oscillateur, chaque train d'ondes déviara le moment magnétique M_0 de la direction H_0 . Si le temps de relaxation T_2 est grand rapporté à la période de découpage ($\omega \gg \frac{2\pi}{T_2}$), M_0 n'aura pas le temps de reprendre sa position primitive pendant chaque interruption et la déviation deviendra de plus en plus notable.

A ce moment, lors du rétablissement de l'oscillation, le générateur sera en présence d'une excitation extérieure qui sera la force électromotrice d'induction créée aux bornes de la bobine oscillante par le flux de M_0 (dont la projection sur H_1 n'est plus nulle). Le signal de résonance nucléaire, détecté, se traduira par un ronflement à 50 c/sec, période de modulation de H_0 .

Le mode de fonctionnement de cet appareil nous montre qu'il s'agit d'une mesure d'induction nucléaire dont la théorie peut être déduite de celle de F. BLOCH. La quantité mesurée est fonction du module de

$$M_0 = \sqrt{u^2 + v^2}.$$

(1) ROBERTS (A) : *Rev. Sc. Instr.*, 18, 1947, p. 845.

résonnance du proton dans l'eau. Aucune variation appréciable n'est observée entre 1000 et 20000 c/sec, ce qui est assez normal, puisque, dans cette gamme, la condition (II-6) est toujours réalisée.

Il serait intéressant de descendre au-dessous de 1000 c/sec, car alors il est probable que l'influence du temps de relaxation T_2 devient notable. Il est en effet certain que si la période de découpage devient de

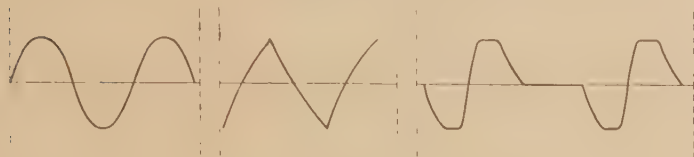


Fig. 9.

l'ordre de T_2 , la sensibilité de l'appareil décroît rapidement, le moment magnétique M ayant le temps de reprendre sa position non perturbée (dirigée suivant H_0) entre chaque découpage. Mais malheureusement les composantes du spectre dont nous venons de parler se resserrent de plus en plus lorsque N_D décroît, et il faudrait des récepteurs particulièrement sélectifs pour les séparer. Nous n'avons pas entrepris cette étude particulière. Il semble que les conditions d'observation qu'elle créerait seraient très-voisines de la méthode d'impulsion de TORREY ⁽¹⁾.

Nous avons également comparé les effets de diverses formes d'ondes de découpage (fig. 9) : onde sinusoïdale, onde provenant de la relaxation du circuit RC, onde de forme optimum (calculée pour la réception radio-électrique usuelle ⁽²⁾), et nous avons constaté que la meilleure sensibilité était obtenue pour l'onde relaxative.

Nous en déduisons donc que le blocage de l'oscillateur et la croissance de la tension grille doivent se faire rapidement. Cela peut s'expliquer en remarquant que, contrairement au récepteur à super-réaction qui reçoit une émission hertzienne, notre appareil doit céder de l'énergie au système de spins, et le tube doit être rapidement placé dans des conditions de fonctionnement propres à entretenir le mouvement des noyaux.

3) Avantages et inconvénients de la super-réaction. — Nous avons signalé l'extrême simplicité des réglages permettant la recherche rapide de nouvelles résonnances ; il faut également mentionner la grande sensibilité du récepteur à super-réaction.

Le manque de sélectivité de ce récepteur, qui est un inconvénient pour les radio-communications, est ici un avantage. Il facilite le pointage des résonnances qui,

en raison de leur extrême acuité, sont très-déliées à repérer par d'autres procédés. Il rend cependant nécessaire de blinder *très-soigneusement* tout l'appareil.

Les inconvénients proviennent tout d'abord, comme nous l'avons vu, de la décomposition, en un spectre étendu, de l'onde émise. Mais ils sont surtout dus à la complexité et au manque de reproductibilité de l'attaque des spins. Nous avons vu que l'étude des temps de relaxation T_1 et T_2 pouvait contribuer à la connaissance des couplages intermoléculaires. Or il est bien difficile de déduire ces quantités des caractéristiques du signal ainsi détecté. Nous avons, dans ces conditions, développé d'autres méthodes permettant une analyse plus poussée.

B) Le pont.

Ce deuxième procédé d'étude de la résonnance nucléaire est celui qui nous a permis d'obtenir la plupart des résultats décrits dans la suite de ce travail : il représente une contribution originale dont nous comparerons, à la fin du chapitre, les performances à celles d'une méthode dérivée du même principe, celle de BLOEMBERGEN, POUND & PURCELL ⁽¹⁾.

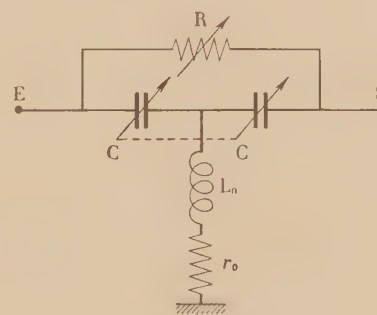


Fig. 10.

1) Principe. — La méthode du pont repose sur l'emploi d'un quadripôle présentant, pour une certaine fréquence, une impédance de transfert très-grande et, pour les autres fréquences, de part et d'autre, une impédance bien plus faible. Si un pareil quadripôle est attaqué par un générateur à fréquence fixe, son réglage permettra d'annuler la tension de sortie.

Supposons que l'une des composantes de ce pont, une bobine d'auto-induction L_0 et de résistance r par exemple, soit le siège de la résonnance nucléaire ; L_0 et r varieront suivant (II-2) et (II-4), le pont sera déséquilibré en phase et en amplitude et on observera un signal.

Les quadripôles de ce type sont couramment employés en basse-fréquence, dans la construction des amplificateurs sélectifs, et nous avons essayé de transposer en haute-fréquence certains montages connus.

⁽¹⁾ TORREY H. C. : Bull. Amer. Phys. Soc., 24, 1949, p. 60 ; Phys. Rev., 76, 1949, p. 1059.

⁽²⁾ Cf., note 1, p. 10.

⁽¹⁾ Cf., note 2, col. de gauche, p. 7.

a) *Pont en T-ponté* (fig. 10). — Les condensateurs C, calés sur le même axe, permettent de régler la composante réactive et la résistance variable R, la composante résistive.

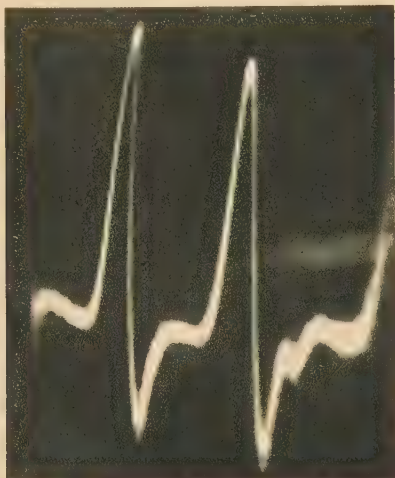


Fig. 11.

L'utilisation de ce pont à 30 Mc/sec exige l'emploi, pour R, de résistances de quelques ohms. La difficulté de réaliser des résistances variables de cette valeur, douées de bons contacts, nous a contraints à l'abandonner pour un modèle plus compliqué.

b) *Pont en « double-T »*. — Ce quadripôle (fig. 12), inspiré d'un schéma proposé par TUTTLE⁽¹⁾, diffère du précédent par le fait que R, au lieu d'être branché directement à l'entrée, est connecté par l'intermédiaire d'un diviseur de tension capacitif. R peut être maintenu fixe et sa variation remplacée par celle de C₂. Pour des raisons de commodité de réglage (voir ci-après), on a également ajouté un très-petit condensateur C₀, en parallèle sur la bobine L où se manifeste la résonance.

Le pont actuellement utilisé est de ce dernier type. Les valeurs numériques de ses diverses composantes sont

C variable de 10 à 20 pF,

C₁ » » 100 pF,

C₂ » » 10 à 50 pF,

C₀ » » 4 à 9 pF,

R = 20 ohms.

La bobine utilisée a déjà été décrite; ses caractéristiques sont L = 1 μH, q = 100; d'où sa résistance H.-F. :

$$r_0 = \frac{L\omega}{q} = 1,92 \text{ ohm},$$

résistance qui est équivalente à une résistance parallèle, R_p = 1,92 · 10⁴ ohms.

2) *Montage du pont*. — Ce pont est attaqué par un générateur dont la fréquence fixe est 28,73 Mc/sec. Nous avons dû contrôler ce générateur par un quartz et l'alimenter exclusivement par accus (basse et haute tension), dans le but d'éviter toute modulation d'amplitude et de fréquence de la tension de sortie. Il est constitué d'un étage-pilote à la fréquence 28,73/3, d'un étage tripleur de fréquence et d'un étage séparateur-amplificateur qui attaque le pont par l'intermédiaire d'un atténuateur étalonné.

Le pont est suivi d'un préamplificateur à large bande dont le rôle (voir plus loin) est d'améliorer le rapport signal/bruit de fond; puis d'un récepteur commercial classique, qui, après changement de fréquence et détection, délivre un signal de résonance à la fréquence de modulation de H₀ (50 Mc/sec).

Nous allons maintenant approfondir les diverses propriétés du pont en double-T.

3) *Équilibre du pont*. — Il résulte d'un théorème connu qu'une cellule en T est équivalente à une cellule en Π (fig. 13), à condition d'attribuer à cette dernière des impédances données par

$$Z_A = \frac{\Sigma Z_1 Z_2}{Z_2}, \quad Z_B = \frac{\Sigma Z_1 Z_2}{Z_1}, \quad Z_C = \frac{\Sigma Z_1 Z_2}{Z_3}.$$

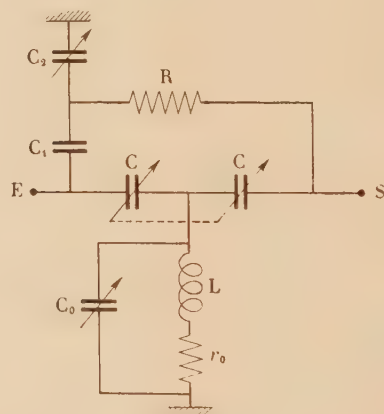


Fig. 12.

Nous avons donc, pour le T contenant la bobine,

$$(II-7) \quad \begin{cases} Z_A = -j \frac{1}{C\omega} + \frac{2}{\frac{1}{R_p} - j \left(\frac{1}{L\omega} - C_0\omega \right)}, \\ Z_B = Z_A, \\ Z_C = -\frac{1}{R_p C^2 \omega^2} + j \left[\frac{1}{C^2 L \omega^3} - \frac{2}{C\omega} - \frac{C_0}{C^2 \omega} \right], \end{cases}$$

et, pour le second T,

$$(II-8) \quad \begin{cases} Z'_A = -\frac{1}{C_1 C_2 \omega^2} \left[\frac{1}{R} + j (C_1 C_2 \omega) \right], \\ Z'_B = R \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) - j \frac{1}{C_2 \omega}, \\ Z'_C = R \left(1 + \frac{C_2}{C_1} \right) - j \frac{1}{C_1 \omega}. \end{cases}$$

(1) TUTTLE : P. I. R. E., 28, 1940, p. 23.

Le quadripôle total comprenant ces deux cellules en II montées en parallèle est équivalent évidemment à un II unique (fig. 13b). Z_t étant l'impédance de transfert, infinie à l'équilibre, la condition d'équilibre est

$$\frac{1}{Z_t} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z'_C} = 0 \quad \text{ou} \quad Z_C + Z'_C = 0.$$

On peut écrire

$$Z_C + Z'_C = \frac{1}{R_p C^2 \omega^2} [a - j b q]$$

(q , surtension de la bobine).

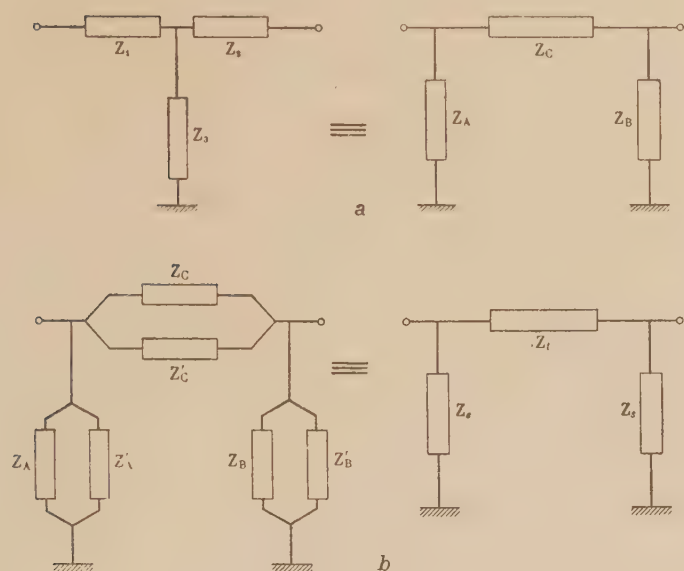


Fig. 13.

La condition équivaut donc aux deux égalités

$$(II-9) \quad R R_p C^2 \omega^2 \left(1 + \frac{C_2}{C_1} \right) - 1 = 0 \quad (a = 0),$$

$$(II-10) \quad L \omega^2 \left(2C + C_0 + \frac{C^2}{C_1} \right) - 1 = 0 \quad (b = 0).$$

Réglage : L'accord étant très-aigu, il est absolument nécessaire d'utiliser un voltmètre à lampe branché en permanence à la sortie du pont, après la préamplification.

Un réglage préliminaire s'effectue en agissant sur le condensateur double C . Au voisinage du minimum, l'équilibre exact peut être obtenu par l'action des deux condensateurs C_2 et C_0 qui permettent de satisfaire *indépendamment* les deux conditions (II-9) et (II-10).

4) **Impédance d'entrée et de sortie du pont.** — Au voisinage de l'équilibre, Z_t est très-grand, l'impédance d'entrée est pratiquement Z_e et l'impédance de sortie pratiquement Z_s . On a

$$(II-11) \quad \frac{1}{Z_s} = \frac{Z_B + Z'_B}{Z_B Z'_B};$$

d'où, en posant Z impédance de la branche L, R, C_0 .

$$\frac{1}{Z_s} = \frac{1}{Z'_C} \frac{\omega C Z + j \frac{C_1}{C_2}}{\omega C \frac{C_1}{C_2} Z}.$$

Comme

$$\omega C Z = \frac{1}{\frac{1}{\omega C R_p} - j \left(2 + \frac{C}{C_1} \right)},$$

$$(II-12) \quad \frac{1}{Z_s} = + \frac{1}{Z'_C} \left[\frac{C_2 + 2C_1 + C}{C_1} + j \frac{1}{\omega C R_p} \right].$$

Nous pouvons remarquer que le terme imaginaire de la parenthèse est très-petit devant le réel

$$Z_s \neq \frac{1}{2} Z'_C.$$

La partie réelle de Z_s est donc de l'ordre de R , c'est-à-dire de quelques dizaines d'ohms, de même que la partie réactive est de l'ordre de $1/C_1 \omega$.

On trouverait, pour l'impédance d'entrée, des valeurs analogues. Un des avantages de ce pont consiste en ces impédances d'entrée et de sorties petites, ne nécessitant aucun isolement spécial des passages à travers le blindage du pont et permettant l'emploi, sans transformateurs, de connexions coaxiales d'impédance usuelle.

5) **Le signal de résonance nucléaire.** — En dehors d'un équilibre exact, la tension de sortie e est donnée en fonction de la tension d'entrée E , par

$$(II-13) \quad \frac{e}{E} = \frac{Z_s}{Z_s + Z_t} = K(Z_C + Z'_C),$$

relation dans laquelle

$$(II-14) \quad K \neq \frac{Z_B Z'_B}{Z_A Z'_C (Z_B + Z'_B)}$$

est un facteur lentement variable par rapport aux conditions d'équilibre du pont; (II-13) s'écrit

$$(II-15) \quad \frac{e}{E} = K \frac{1}{R_p C^2 \omega^2} [a - j b q],$$

soit

$$\frac{e}{E} = K \left\{ \left[R \left(1 + \frac{C_2}{C_1} \right) - \frac{1}{R_p C^2 \omega^2} \right] + j \frac{1}{C^2 \omega^2} \left[\frac{1}{L_0 \omega} - \left(2C + \frac{C^2}{C_1} + C_0 \right) \omega \right] \right\}.$$

Lorsque se manifeste la résonance magnétique, les deux seules quantités qui subissent une modification sont L_0 et R_p , dont les variations relatives sont

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 4\pi \zeta \chi'.$$

En vertu de (II-3) et de

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{2 \Delta L}{L} - \frac{\Delta r}{r} = 4\pi \zeta q \left[\frac{2}{q} \chi' - \chi'' \right] \neq 4\pi \zeta q \chi'',$$

l'on a

$$\frac{\Delta e}{E} = K \frac{1}{C^2 \omega^2 R_p} 4\pi \zeta q [\chi'' + j\chi']$$

Si le pont est équilibré en l'absence de résonance nucléaire, Δe est la tension produite par celle-ci aux

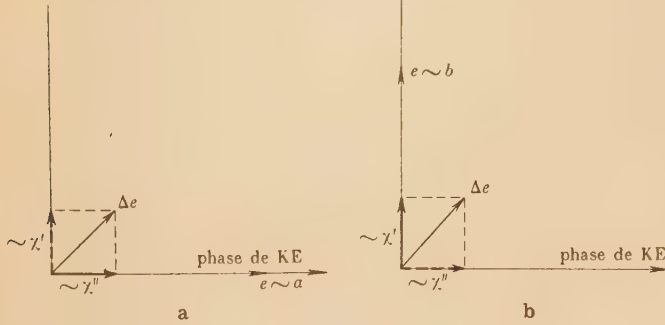


Fig. 14.

bornes de sortie du pont. Le signal est donc fonction de χ' et χ'' .

α) Supposons, au contraire, que seule la condition $b = 0$ soit satisfaite : le pont est déséquilibré en amplitude et délivre une tension

$$e = KE \frac{1}{R_p C^2 \omega^2} a$$

modulée par Δe .

Nous devons donc composer deux vecteurs, $\vec{e}$ et $\vec{\Delta e}$, comme l'indique la figure 14a, où l'on a pris, pour phase de référence, la phase de KE. La modulation Δe comprend une composante en phase avec KE, donc avec $\vec{e}$, et une composante à $\pi/2$. Seule la modulation d'amplitude produite par la composante en phase sera efficace, l'influence de l'autre composante étant du second ordre. Nous observerons uniquement l'absorption nucléaire :

$$(II-16) \quad \Delta e = KE \frac{4\pi \zeta q}{C^2 \omega^2 R_p} \chi''$$

β) Si nous supposons que seule l'expression $a = 0$ est satisfaite, le pont est déséquilibré en phase et délivre une tension dont la phase est $\pi/2$ par rapport à KE (fig. 14b). La seule modulation observable sera donc la composante à $\pi/2$ de KE, soit

$$(II-17) \quad \Delta e = KE \frac{4\pi \zeta q}{C^2 \omega^2 R_p} \chi'$$

Il est donc possible, en réalisant seulement une des deux conditions d'équilibre du pont, d'observer séparément le signal d'absorption et le signal de dispersion nucléaire.

En outre, la sensibilité du pont est la même pour l'observation de ces deux quantités et ne dépend pas de l'amplitude du dérèglement initial utilisé : a ou b , à condition, naturellement, que celui-ci soit suffisamment faible pour ne créer aucune saturation des

amplificateurs utilisés à la suite du pont. Il convient de remarquer enfin que le champ H_1 , dans la bobine de mesure, est proportionnel au courant qui parcourt celle-ci, et par suite à E . Nous pouvons donc écrire (II-16) et (II-17) sous la forme

$$(II-18) \quad \begin{cases} \Delta e = K'(H_1 \chi'') = K'v, \\ \Delta e = K'(H_1 \chi') = K'u, \end{cases}$$

suivant les notations déjà employées.

6) **Sélectivité du pont.** — Elle nous sera donnée par la loi de variation de e/E , en fonction de ω au voisinage de la fréquence d'accord ω_0 . La seule quantité dont la variation est rapide au voisinage de ω_0 , est $Z_c + Z'_c$.

Nous pouvons poser

$$\frac{e}{E} = K_1(a - jbq).$$

a et b sont fonctions de ω . Quand ω varie de $\Delta\omega$, on a

$$\frac{e}{E} = K_1[a_0 + \Delta a - j q(b_0 + \Delta b)],$$

avec

$$\Delta a = \left(\frac{\partial a}{\partial \omega} \right)_0 \Delta\omega = M \Delta\omega, \quad \Delta b = \left(\frac{\partial b}{\partial \omega} \right)_0 \Delta\omega = N \Delta\omega,$$

$$\frac{e}{E} = K_1 \sqrt{(a_0 + M \Delta\omega)^2 + q^2 (b_0 + N \Delta\omega)^2}.$$

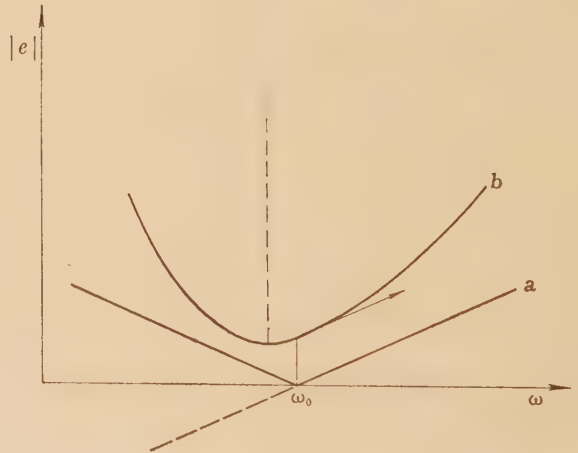


Fig. 15.

Lorsque le pont est équilibré pour ω_0 :

$$a_0 = b_0 = 0;$$

e/E est une droite s'annulant pour $\Delta\omega = 0$. Le signal étant $|e|$, il convient de prendre, pour $\Delta\omega < 0$, le symétrique de la droite par rapport à l'axe des ω . La courbe de sélectivité est donnée en a sur la figure 15. Elle a un point anguleux en ω_0 . Elle est très-plate. On peut calculer l'angle α par

$$\text{tg } \alpha = K \sqrt{M^2 + q^2 N^2}.$$

Si a est différent de 0, la courbe $|e|/E$ ne s'annule plus pour $\omega_0 = 0$, mais passe par un minimum, pour une valeur différente de ω d'une quantité proportionnelle à a , donc très-petite. La tangente au point de fonctionnement d'abscisse ω_0 sera encore très-peu inclinée sur l'horizontale (b, sur la fig. 15).

Les résultats expérimentaux relevés sur le pont décrit plus haut, sont notés sur la figure 16. Ils sont tout à fait conformes au calcul.

7) **Bruit de fond dans la méthode du pont.** — Les sources de bruit sont :

- le générateur ;
- la résistance équivalant au pont, vu par les amplificateurs : soit Z_s ;
- le bruit des amplificateurs qui pratiquement est celui du premier étage d'amplification ;
- le bruit dans le détecteur et le système d'enregistrement.

Nous nous limiterons à l'étude des trois premiers facteurs. Dans ce cas, la bande passante totale, limitant le spectre de bruit de l'ensemble, est celle de la moyenne fréquence du récepteur commercial, fixée à la valeur classique $\Delta f = 4 \text{ kc/sec}$.

a) *Le générateur.* — Le générateur émet un spectre continu de bruit. Mais la partie active de ce bruit est limitée à 4 kc/sec autour de ω_0 . Cette région a été hachurée sur la figure 16. Elle est extrêmement étroite par rapport à la bande passante du pont lui-même. L'on peut admettre que tout le bruit du générateur est affaibli dans le même rapport e/E que l'onde sinusoïdale ω_0 produite. Dans ce cas, le bruit issu du générateur est pratiquement négligeable au regard de celui créé dans le pont.

b) *Calcul du rapport* $\rho = \frac{\text{signal}}{\text{bruit de fond}}$ *caractéristique du pont.* — Le signal est donné par (II-16) ou (II-17) et vaut

$$\Delta e = K E \frac{4\pi\zeta}{LC\omega^2} \chi$$

(χ étant, soit χ' , soit χ'' , suivant le réglage).

Or, en vertu de (II-11) et (II-14), on a, au voisinage de l'accord,

$$K \neq \frac{Z_s}{Z_C^2}$$

L'impédance d'entrée du pont en double T étant faible devant l'impédance de sortie du générateur, nous pouvons admettre que la tension d'attaque E est constante durant la résonance. Le courant I parcourant la bobine s'exprime par

$$E = I r X, \quad \text{avec } X \neq -jq \frac{C}{C_1}$$

Si nous posons $H_1 = AI$, A étant uniquement facteur de construction de la bobine, nous obtenons

$$\Delta e = \frac{H_1}{A} 4\pi\zeta \chi r \chi \frac{Z_s}{Z_C^2} \frac{1}{LC^2\omega^2}$$

La tension de bruit est égale à celle produite par une

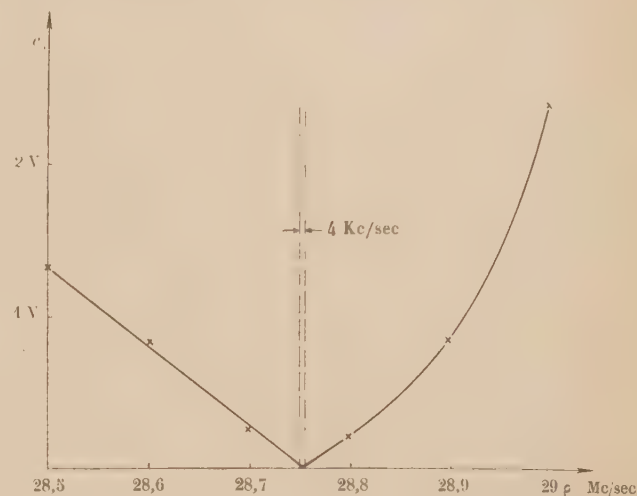


Fig. 16.

résistance R_s égale à la partie réelle de l'impédance de sortie Z_s . Elle est donnée par

$$\bar{e}^2 = 4KT \Delta f R_s$$

avec, ici, $\Delta f = 4 \text{ Kc/sec}$. D'où

$$\rho = \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} = \frac{H_1}{A} \frac{4\pi\zeta\chi}{\sqrt{4KT\Delta f}} \frac{\chi}{\sqrt{R_s}} \frac{Z_s}{Z_C^2} \frac{1}{qC^2\omega^2}$$

Tenant compte de (II-12), pour l'évaluation de R_s , et utilisant la valeur

$$Z_s \neq Z_C \frac{C_1}{C_2 + 2C_3 + C'}$$

nous pouvons écrire

$$(II-19) \quad \rho = \frac{H_1}{A} \frac{4\pi\zeta\chi}{\sqrt{4KT\Delta f}} \sqrt{R_p} \eta_1$$

avec

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{C_2}{C_1} + \frac{C}{C_1} + 2\right) \left[1 + \frac{R}{R_p} \frac{C_1^2}{C^2} \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)\right]}}$$

Le coefficient η est un paramètre de construction du pont qui, dans le cas actuel, est voisin de $1/\sqrt{2} = 0,7$.

c) *Bruit des amplificateurs.* — Afin de réduire le plus possible ce bruit, le pont attaque un préamplificateur dont l'étage initial est du type « cascade » à facteur de bruit minimum. Le circuit d'entrée de cet étage a été soigneusement adapté en vue d'obtenir le meilleur facteur de bruit. Dans ce but, le pont est connecté aux amplificateurs par un câble coaxial dont l'impédance caractéristique, 50 ohms, est pratiquement égale à l'impédance de sortie du pont. L'attaque

des amplificateurs se fait alors au moyen d'un transformateur à prise intermédiaire calculé pour que l'impédance de grille du tube d'entrée (6AK5) ait la valeur optimum $3K\Omega$.

Finalement le facteur de bruit a été contrôlé par comparaison avec une diode de bruit, suivant une technique classique ⁽¹⁾.

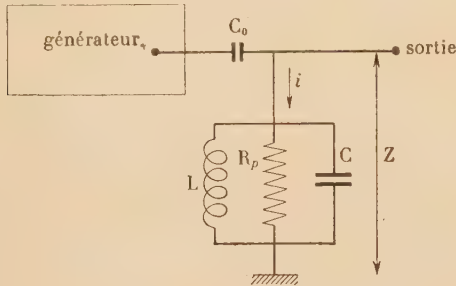


Fig. 17.

L'étage cascode est suivi d'un amplificateur à large bande composé de trois tubes à fréquences d'accord décalées ⁽²⁾ dont le rôle est de donner au signal une amplitude suffisante, et de rendre ainsi négligeable le bruit produit dans le récepteur commercial utilisé à la suite du préamplificateur.

Le facteur de bruit de l'ensemble du préamplificateur est, pour la fréquence de 30 Mc et la largeur de bande de 6 Mc, d'environ 1,3.

8) **Comparaison avec le pont de BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND.** — Nous admettrons, avec ses auteurs, que ce pont est équivalent au schéma de la figure 17 dans lequel le générateur fonctionne à *courant constant*, en raison de la très-haute impédance du pont augmentée par le condensateur C_0 de très-petite capacité.

Au voisinage de la résonance $e = Zi$, i étant le courant circulant dans l'impédance globale Z , le signal est $\Delta e = -i\Delta Z$. Or

$$\Delta Z = R_p q \left[\frac{\Delta R_p}{R_p} \frac{1}{q} - j \frac{\Delta L}{L} \right];$$

d'où

$$|\Delta e| \sim IR_p 4\pi\zeta[\chi'' - j\chi'].$$

Posons, comme précédemment, $I = qi = H_1/A$:

$$\Delta e = \frac{H_1}{A} R_p 4\pi\zeta[\chi'' - j\chi'].$$

La résistance de sortie est évidemment R_p ; d'où

$$(II-20) \left\{ \begin{array}{ll} \rho_1 = \frac{H_1}{A} \frac{4\pi\zeta\chi''}{\sqrt{4KT\Delta f}} \sqrt{R_p}, & \text{pour l'étude de l'absorption;} \\ \rho_2 = \frac{H_1}{A} \frac{4\pi\zeta\chi'}{\sqrt{4KT\Delta f}} \sqrt{R_p}, & \text{pour l'étude de la dispersion.} \end{array} \right.$$

⁽¹⁾ VALLEY & WALLMAN : *Vacuum Tube Amplifiers*, p. 656, McGraw-Hill.

⁽²⁾ VALLEY & WALLMAN : *Vacuum Tube Amplifiers*, p. 176 et 189, McGraw-Hill.

Nous en déduisons que :

a) Ce type de pont a la même sensibilité pour l'absorption et la dispersion, de même que le pont en double-T.

b) La sensibilité des deux ponts est pratiquement la même, puisque le paramètre η est de l'ordre de l'unité.

C) L'autodyne.

1) **Principe.** — Nous avons démontré, au début du chapitre II, que l'apparition de la résonance nucléaire, au niveau de la bobine d'un circuit oscillant, modifiait la fréquence propre et l'amortissement de ce dernier (équation II-3 à II-5). Si nous utilisons ce circuit pour piloter un oscillateur à tube, nous obtiendrons alors une onde entretenue dont la fréquence et l'amplitude subiront un brusque changement au passage à la résonance. La résonance étant modulée à 50 c/sec, nous aurons une onde modulée en fréquence et en amplitude à 50 c/sec.

Cependant la profondeur de modulation sera extrêmement faible. Nous avons déduit de (I-1) que la valeur de la susceptibilité nucléaire était, en dehors de la résonance, $\chi \sim 10^{-10}$. Au moment de la résonance, on peut grossièrement estimer que cette valeur se trouve multipliée par $\nu_0/\Delta\nu_0$, si $\Delta\nu_0$ est la largeur de la raie, ou encore par $H_0/\Delta H_0$, coefficient qui est de l'ordre de 10^4 . On a alors

$$\frac{\Delta f}{f} \sim 6 \cdot 10^{-6} - \frac{\Delta q}{q} \sim 6 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pour } q = 100.$$

2) **L'oscillateur.** — Nous avons essayé plusieurs schémas d'oscillateurs, et nous nous sommes arrêté au type « circuit grille accordé-circuit plaque accordé » (fig. 18), qui permet d'obtenir de très-faibles tensions oscillantes. Il est en effet nécessaire de ne pas saturer le phénomène par un champ H.-F. trop intense, et de pouvoir régler ce dernier dans une gamme assez étendue.

Le circuit oscillant de grille, dont le facteur de qualité est aussi élevé que possible (100 environ), est le siège du phénomène. Le circuit de plaque est plus amorti, ce qui assure une meilleure sensibilité. Le couplage entre les deux circuits est simplement produit par la capacité parasite du tube utilisé (6AK5).

Le réglage de l'amplitude oscillante peut se faire par le jeu de l'accord du circuit plaque, ou par un réglage convenable de la haute tension. Le dernier procédé est préférable dans les mesures à excitation variable. La tension H.-F. aux bornes du circuit grille est mesurée en permanence à l'aide d'un voltmètre électronique. Pour une gamme de tension plaque comprise entre 10 et 200 volts, on peut obtenir des variations de tensions H.-F. entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 10 volts.

L'appareil est susceptible de grandes variations de fréquence sans aucune modification au montage. Le jeu des deux condensateurs variables, C_1 et C_2 , permet de couvrir la gamme de 20 à 30 Mc/sec. Le jeu de C_1 seul introduit une variation de fréquence de l'ordre de 5 Mc/sec, sans que cesse l'oscillation. En revanche,

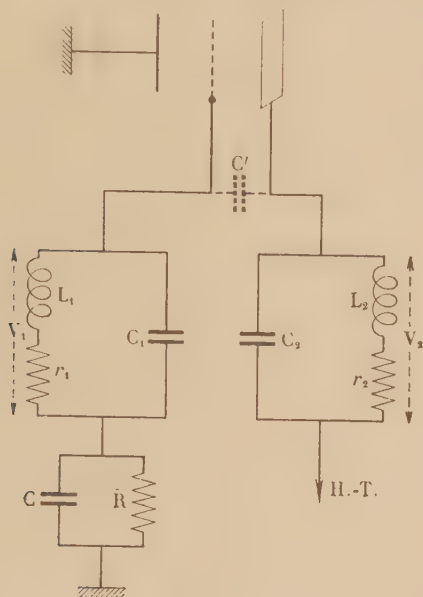


Fig. 18.

les changements de tension plaque provoquent un léger glissement de fréquence qui nécessite, pour chaque excitation, un réglage particulier. On a observé un

$$\Delta f = 70 \text{ Kc/sec, pour } \Delta V_{H-F} \sim 1 \text{ volt.}$$

La cellule RC, en série avec la grille, joue le rôle classique de stabilisation de l'amplitude, mais la théorie a montré que son influence pouvait profondément modifier le principe même du phénomène étudié (voir ci-dessous).

Un blindage rigoureux de l'étage autodyne n'est pas absolument nécessaire, mais cependant le montage est extrêmement sensible aux parasites dits « microphoniques », les moindres vibrations provoquent des variations de fréquence et d'amplitude (dues aux déplacements relatifs des électrodes du tube) très-supérieures à celles produites par la résonance. Pour éviter ce grave inconvénient, la 6AK5 est noyée dans un bloc de caoutchouc mousse contenu dans une gaine de cuivre lourdement lestée. L'ensemble est fixé sur le châssis, à travers d'épaisses rondelles de caoutchouc mousse. Les fils de connexion au tube sont fins et souples.

3) **Théorie.** — L'utilisation d'un montage doublement accordé complique singulièrement l'interprétation des résultats. Il n'est plus possible d'admettre que le seul effet des χ' consiste en une variation de fréquence Δf et que χ'' n'intéresse que la variation

d'amplitude ΔA . Il est bien connu que l'oscillation dépend alors d'une équation différentielle du quatrième ordre. Une étude récemment publiée⁽¹⁾ montre que, dans ces conditions, Δf et ΔA dépendent à la fois de χ' et de χ'' , et qu'il est en outre nécessaire de faire intervenir la constante de temps $\tau = RC$ du circuit de stabilisation d'amplitude.

a) Si τ est faible au regard de la durée d d'exploration du phénomène (durée inférieure à 1/100 de seconde, si l'on utilise la modulation à 50 c/sec), la stabilisation intervient, et l'on a

$$(II-21) \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta \omega}{\omega} = a \left(\chi' + \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} \chi'' \right),$$

$$(II-22) \quad \Delta A = b \left(\chi' + \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} \chi'' \right),$$

q_1 étant le coefficient de surtension du circuit grille, q_2 celui du circuit plaque.

b) Si τ est au contraire supérieur à d , $\Delta f/f$ conserve la même valeur, mais ΔA n'a plus du tout la même expression. L'oscillateur se comporte comme un amplificateur linéaire et reçoit le signal d'induction nucléaire

$$\Delta A = K \sqrt{u^2 + v^2}.$$

4) **Bruit.** — L'étage émetteur est le siège d'un bruit thermique provenant des résistances et d'un effet *shot*, ayant pour résultat non-seulement une fluctuation d'amplitude mais aussi une fluctuation de fréquence. Nous n'avons pas fait l'analyse de ces fluctuations, car nous avons constaté que le bruit final observé avec le signal, provient exclusivement des étages amplificateurs. En effet la coupure ou la mise en service de l'autodyne ne modifient nullement l'intensité de ce bruit. Une amélioration du facteur de bruit de ces étages intermédiaires s'impose donc.

5) **Les amplificateurs.** — L'oscillation de l'autodyne est amplifiée (sans changement de fréquence), afin de lui donner le niveau convenable à la détection. L'amplificateur employé est à large bande, de manière que la modulation de fréquence n'introduise aucune modulation d'amplitude supplémentaire, et que son coefficient d'amplification reste constant dans toute la gamme d'utilisation usuelle de l'autodyne. Il joue, en outre, un rôle séparateur nécessaire à la stabilité de l'autodyne. Il attaque en parallèle :

a) Un détecteur de modulation d'amplitude qui est un tube 6H6 monté de façon habituelle et suivi de trois étages B.-F. à résistance capacité ayant une bande passante descendant bien au-dessous de 50 c/sec.

(1) R. GABILLARD & M. SOUTIF : C. R. Ac. Sc., Paris, 230, 1950, pp. 1754-56.

b) Un écrêteur et un discriminateur de phase d'un type classique. Cet appareil transforme la modulation de fréquence en une modulation d'amplitude proportionnelle, qui est amplifiée en B.-F.

Il convient de noter qu'en raison des très-faibles taux de modulation, on peut admettre que la première voie n'est pas sensible à la modulation de fréquence, tandis que la seconde n'est pas influencée par la modulation d'amplitude. On peut donc obtenir simultanément et indépendamment les deux quantités $\Delta\omega$ et ΔA .

D) Comparaison entre les trois méthodes.

Nous allons discuter ici la nature du signal de résonance nucléaire obtenu à l'aide des trois procédés décrits ci-dessus.

Super-réaction. — Le signal est un signal d'induction nucléaire. Il est donc fonction des quantités $u = \chi' H_1$ et $\nu = \chi'' H_1$.

Méthode du pont. — Les formules (II-18) indiquent que les signaux sont encore fonctions de u et de ν .

Méthode autodyne. — Contrairement aux résultats précédents, nous constatons, sur (II-21) et (II-22), que, dans le cas où τ est suffisamment petit, les signaux sont directement fonctions de χ' et χ'' .

Nous allons étudier comment varient les quatre quantités u , ν , χ' , χ'' , en fonction de H_1 . Reprenons les équations de BLOCH (I-9) et (I-10). Remarquons tout d'abord que u et ν dépendent de la différence $\Delta\omega$ entre la fréquence d'observation et la fréquence de résonance. Ce que nous mesurons est alors l'amplitude maximum qui correspond, pour u , à

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2},$$

et, pour ν , à

$$\Delta\omega = 0.$$

Nous raisonnerons désormais sur ces valeurs maximums

$$(II-23) \quad u = \frac{\frac{1}{2} \gamma M_0 T_2 H_1}{\sqrt{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}}, \quad (II-24) \quad \chi' = \frac{\frac{1}{2} \gamma M_0 T_2}{\sqrt{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}},$$

$$(II-25) \quad \nu = \frac{\gamma H_0 T_2 H_1}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}, \quad (II-26) \quad \chi'' = \frac{\gamma M_0 T_2}{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}.$$

1) **Saturation du signal pour les excitations H_1 croissantes.** — a) La courbe de la figure 19 représente $u = f(H_1)$: u croît constamment et tend asymptotiquement vers la valeur

$$u_{\max} = \frac{1}{2} M_0 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}},$$

χ' est représenté en pointillé sur la même figure.

χ' décroît constamment. Le signal de dispersion nucléaire ne se sature pas dans la méthode du pont, mais il se sature dans la méthode autodyne (cas $\tau < d$) (1).

b) Les deux courbes de la figure 20, montrent que ν passe par un maximum, tandis que χ'' décroît cons-

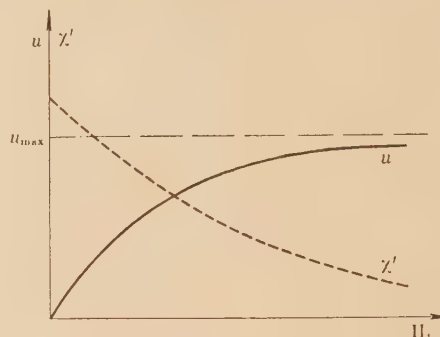


Fig. 19. — $H_1 = 1/\gamma \sqrt{T_1 T_2}$.

tamment. Cependant ces deux quantités tendent vers zéro pour H_1 suffisamment grand. Dans les deux méthodes du pont et de l'autodyne, le signal d'absorption se sature.

c) Dans la méthode de super-réaction et dans la méthode autodyne (cas $\tau > d$), le signal est proportionnel à $\sqrt{u^2 + \nu^2}$. On doit observer un maximum de signal pour $H_1 = 1/\gamma \sqrt{T_1 T_2}$.

2) **Vérifications.** — a) **Le pont.** — Nous avons vérifié qualitativement les résultats précédents. En ce qui concerne la dispersion (ν), nous avons constaté

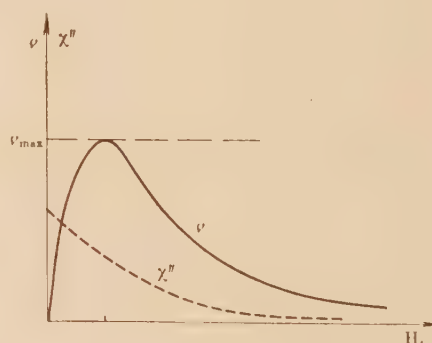


Fig. 20. — $H_1 = 1/\gamma \sqrt{T_1 T_2}$.

que le signal tend très-rapidement vers une limite supérieure et reste ensuite d'amplitude constante, dans la limite de non-saturation des récepteurs utilisés.

L'absorption (ν), conformément à la figure 5, passe par un maximum pour $H_1 = 1/\gamma \sqrt{T_1/T_2}$. Ce résultat a déjà été signalé par BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND. Pour toutes les mesures d'absorption au pont, il y a un très-grand intérêt à pouvoir régler l'excitation à la valeur correspondant à ce maximum.

b) **L'autodyne.** — Cas $\tau < d$. — L'autodyne est habituellement utilisé avec une constante de temps $\tau = RC$ très-inférieure à d ($R = 10^3 \Omega$; $C = 100 \text{ pF}$).

(1) τ et d ont les significations définies à la page 17.

Dans ces conditions, le signal est donné par les formules (II-21) et (II-22); ΔA et $\Delta\omega$ sont fonctions linéaires des deux variables χ' et χ'' , qui ne seaturent pas de la même façon.

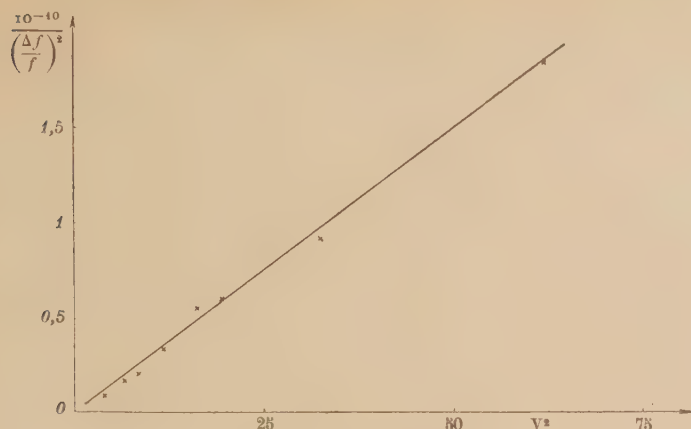


Fig. 21. — x : $\tau = 10^{-7}$ sec.

χ' décroît comme $1/\sqrt{1 + aH_1^2}$, tandis que χ'' décroît en $1/(1 + aH_1^2)$.

χ'' se sature donc plus rapidement, et il est possible de l'éliminer pratiquement de ΔA et $\Delta\omega$, en opérant à partir d'une excitation minimum suffisante. Cet effet peut être encore largement accru par un choix convenable de q_1 et q_2 . Dans ces conditions le signal peut être sensiblement proportionnel à χ' .

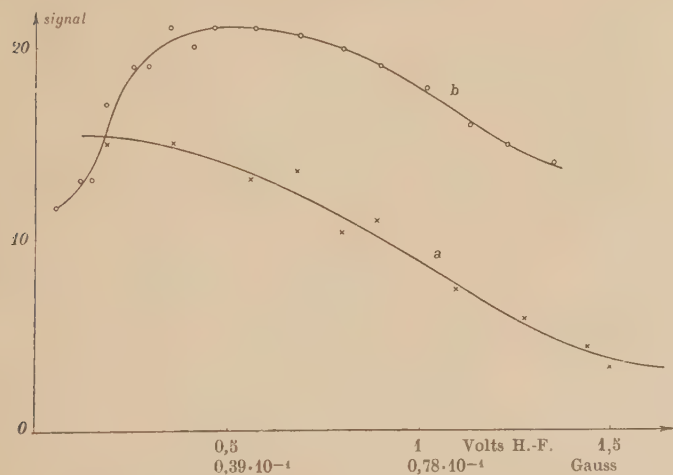


Fig. 22. — x : $\tau = 10^{-7}$ sec; o : $\tau = 10^{-2}$ sec.

Nous avons vérifié expérimentalement les variations de $\Delta\omega/\omega$ en fonction de χ' sur une solution aqueuse de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$, 1/10 normale. Comme le montre la courbe de la figure 21, nous avons bien trouvé une variation linéaire de $1/(\Delta f/f)^2$ en fonction de H_1^2 .

Au cours de ces mesures, le discriminateur de phase n'était pas utilisé (fonctionnement linéaire douteux). La variation de fréquence Δf était mesurée en la faisant battre avec une fréquence fixe et en comparant la fréquence du battement inférieur à celle émise par un générateur basse-fréquence. Cette comparaison s'effectuait sur l'écran d'un oscillographe bicourbe.

Cas $\tau > d$. — Dans ce dernier cas, la modulation d'amplitude ΔA suit une loi complètement différente et est proportionnelle à l'induction nucléaire $\sqrt{u_2 + v_2}$. Le signal doit passer par un maximum pour

$$H_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$$

et décroître ensuite vers une limite non nulle.

Nous avons tracé les variations de ΔA avec H_1 , pour une solution aqueuse 1/20 normale de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$. Dans les deux cas :

$$\tau = 10^{-7} \text{ sec} \quad (C = 100 \text{ pF}, R = 1000 \text{ ohms}) \quad (a, \text{fig. } 22),$$

$$\tau = 10^{-2} \text{ sec} \quad (C = 0,1 \text{ } \mu\text{F}, R = 10^5 \text{ ohms}) \quad (b, \text{fig. } 22).$$

On constate parfaitement, sur la courbe b, le passage par un maximum pour le champ de $H_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ gauss (tension excitatrice : 0,5 volt). Or les résultats de BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND donnent, pour la solution utilisée, $T_1 \sim T_2 \sim 10^{-3}$ sec, qui correspondent, pour le maximum de $\sqrt{u^2 + v^2}$, à un champ théorique de $H_1 = 3,8 \cdot 10^{-2}$ gauss. L'accord est donc excellent.

Pour des $\tau < 10^{-2}$ sec, la relaxation du circuit RC provoque un découpage de l'onde, et l'autodyne se transforme en oscillateur à super-réaction. Remarquons que le signal, dans ce dernier cas, reste proportionnel à $\sqrt{u^2 + v^2}$.

II. — L'ÉTAGE ENREGISTREUR.

A) Enregistrement photographique.

Nous avons déjà indiqué que le signal produit dans l'un quelconque des circuits précédents peut être modulé à 50 c/sec, par la superposition, au champ de polarisation H_0 , d'un faible champ alternatif H_m .

Après détection, le meilleur moyen d'observation est de recevoir le signal B.-F. sur les plaques verticales d'un oscillographe dont le balayage horizontal est synchronisé sur H_m . On observe ainsi une courbe fixe qu'il est aisé de photographier avec une pose de 1/50 de seconde.

Nous avons utilisé, dans nos premières mesures, un oscillographe ordinaire avec balayage interne du type relaxatif. Mais cet appareil a deux sortes d'inconvénients : la phase du balayage ne peut être ajustée et le balayage relaxé donne des abscisses *proportionnelles* aux temps, alors que le phénomène varie *sinusoïdalement* avec le temps.

Nous avons alors construit un oscillographe répondant aux caractéristiques suivantes :

- 1) Balayage sinusoïdal par le secteur, avec variation continue et progressive de la phase.
- 2) Possibilité de supprimer une alternance sur deux. En effet le retour du balayage s'effectuant à la même vitesse que l'aller, on constate sur l'écran l'apparition

de deux courbes plus ou moins superposées dont l'interprétation peut parfois prêter à confusion.

3) Amplificateur de déflexion verticale à gain réglable donnant au signal un niveau suffisant pour attaquer le tube.

Il est possible d'amener la phase du balayage de l'oscillographe à être exactement celle du champ H_m ; on

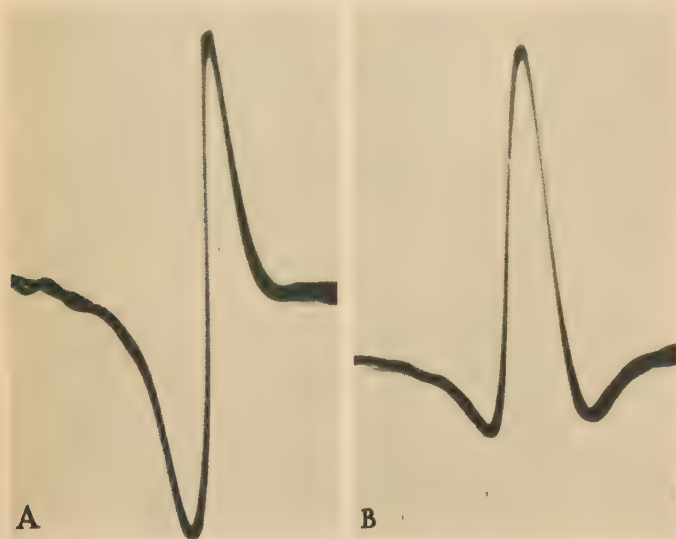


Fig. 23.

observe les deux courbes d'aller et de retour et l'on amène les centres des deux signaux à se superposer. Si, en outre, la superposition se produit au centre de la trace du balayage, nous pouvons affirmer que le balayage H_m s'effectue symétriquement autour de la valeur H_0 de la résonance.

Il est nécessaire que le balayage et le phénomène soient en phase, si l'on veut pouvoir déduire, des photographies, la largeur $2\Delta H$, en gauss, des courbes observées. L'abscisse est alors proportionnelle à $2H_m$ à chaque instant, et si Δx est la largeur de la courbe pour une trace totale du balayage x , on a

$$(II-27) \quad \Delta H = H_m \frac{\Delta x}{x}.$$

Dérivation du signal. — Dans ces conditions, nous avons constaté que lorsque le pont était réglé pour observer l'absorption ($b = 0$), le signal ressemblait à une courbe de dispersion (fig. 23a), tandis que, pour le réglage inverse ($a = 0$), la photographie montrait une figure d'absorption (fig. 23b).

Ce résultat, contraire à la théorie du pont, peut s'expliquer en admettant que l'amplificateur B.-F. dérive le signal par rapport au temps. En effet :

1) La dérivée d'une figure d'absorption ressemble très-étroitement à une courbe de dispersion. La dérivée d'une figure de dispersion, bien que présentant deux petits maximums négatifs entourant un grand maximum positif, peut passer à première vue pour une courbe

d'absorption. La figure 23b montre très-nettement l'existence des deux maximums latéraux dans le cas de nos observations.

2) Il est bien connu qu'un circuit de liaison RC, tel qu'il en existe dans les amplificateurs B.-F., dérive un signal, dès que sa constante de temps devient faible par rapport à la période de ce signal. Ici le signal se produit (pour les courbes étroites) durant environ le 1/10 d'un aller du balayage. Sa période est donc de 10^{-3} sec; c'est précisément la valeur de la constante de temps de la cellule suivant immédiatement la détection dans le récepteur commercial utilisé.

Une modification de cette cellule conduit bien à des signaux corrects.

Nous avons cependant généralement utilisé la dérivation B.-F., car la largeur de la courbe d'absorption, prise entre les points d'inflexion, peut être mesurée de façon commode et précise sur la dérivée (distance des deux maximums).

B) Enregistrement point par point.

Les méthodes précédentes sont difficilement applicables aux cas de bandes résonnantes très-larges. Nous utilisons alors le procédé préconisé par BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND⁽¹⁾ : l'amplitude du balayage est très-réduite, de manière à n'intéresser qu'une faible partie de la courbe de résonance. On obtient un signal B.-F. proportionnel à la pente, donc à la dérivée de la courbe, et l'on explore point par point l'ensemble de la figure

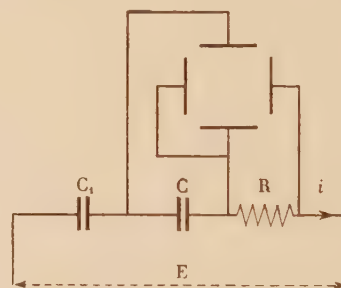


Fig. 24.

de résonance, en modifiant lentement H_0 . Le signal ainsi obtenu bat dans un amplificateur « sensible à la phase (type *lock in*) » avec une tension de référence synchrone avec H_m ; le signal continu ainsi obtenu (battement 0) est lu sur un microampèremètre.

L'utilisation de ce dispositif conduit à un accroissement de rapport signal/bruit, d'environ 10.

C) Méthode des courbes intégrales.

F. BLOCH a proposé, pour l'étude des signaux de résonance nucléaire d'amplitude voisine ou inférieure au bruit de fond, d'utiliser les qualités d'intégration de

(1) Cf., note 2, colonne de gauche, p. 7.

la plaque photographique : une pose longue à faible éclaircissement finira par rendre très-distinct un phénomène se produisant régulièrement sur l'écran à la même place et avec la même amplitude, tandis que le bruit de fond, apparaissant sous forme de signaux irréguliers, ne produira qu'un voile léger et uniforme.

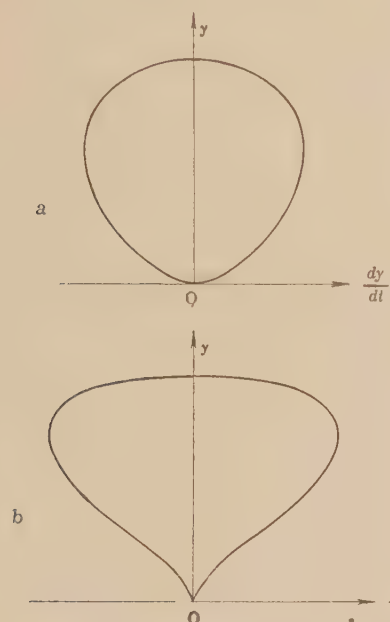


Fig. 25. — a) COURBE D'ABSORPTION, TYPE GAUSS : $y = e^{-\frac{x^2}{\pi}}$.
b) COURBE D'ABSORPTION, TYPE LORENTZ : $y = 1/(1 + x^2)$.

Mais la condition essentielle de réussite est la fixité de la courbe de résonance sur l'écran, pendant toute la durée de la pose. Or cette condition est difficile à obtenir. Afin de parvenir à une fixité indépendante de tout réglage, nous avons utilisé un artifice proposé par F. PERRIER⁽¹⁾. *Le balayage horizontal est proportionnel à la dérivée mathématique, par rapport au temps, du signal vertical.* Dans ces conditions, on obtient, sur l'écran, des courbes, dites *courbes intégrales*, parfaitement stables.

Le montage simple de la figure 24 a donné d'excellents résultats. Si l'on a

$$\frac{1}{C_1 \omega} \gg \frac{1}{C \omega} \quad \text{et} \quad \frac{1}{C \omega} \neq R,$$

l'impédance du circuit AB est pratiquement $1/C_1 \omega$; il est donc le siège d'un courant $i = C_1(dE/dt)$. D'où une tension, aux bornes de R, proportionnelle à dE/dt ; et aux bornes de C, proportionnelle à E.

Nous avons tracé les courbes intégrales de résonance nucléaire dans deux cas simples :

a) Courbe d'absorption de GAUSS : la figure 25a est donnée par

$$\chi'' = \chi_0 \omega_0 T_2 e^{-\frac{x^2}{\pi}} \quad [x = \gamma T_2 (H - H_0)].$$

b) Courbe d'absorption de LORENTZ : la figure 25b est donnée par

$$\chi'' = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{1 + x^2}, \quad [x = \gamma T_2 (H - H_0)].$$

La différence, très-nette, de forme, réside dans l'existence d'un point de rebroussement dans le cas de la courbe de LORENTZ (courbe conforme aux équations de BLOCH), tandis que la courbe de GAUSS a un aspect légèrement ovale.

Cela suggère des nouvelles applications des courbes intégrales :

1) Déterminer le type d'équation interprétant la courbe d'absorption. Nous avons remarqué que beaucoup de ces courbes présentent un aspect intermédiaire entre les cas proposés. Cependant nous avons constaté que des solides cristallisés comme ClNH_4 présentent une forme gaussienne très-pure, tandis que des liquides comme HF (résonance de F) suivent typiquement les équations de BLOCH (fig. 26).

2) Il est aisé de montrer que si l'amplitude du champ de modulation alternatif est suffisamment grande pour que la courbe de résonance soit tout entière située sur une faible partie de la sinusoïde $H - H_0$ et qu'on puisse poser $H - H_0 = H_m \omega_m t$, le rapport y'/y des dimensions maximums, horizontale et verticale, de la figure (rapport indépendant des amplificateurs), est égal à

$$\sqrt{\frac{\pi e}{2}} \gamma H_m \omega_m T_2$$



Fig. 26.

(proportionnel à T_2) pour la courbe de GAUSS, et à

$$\frac{3\sqrt{3}}{8} \gamma H_m \omega_m T_2$$

(proportionnel à T_2) pour la courbe de LORENTZ. D'où une méthode de mesure des variations de T_2 dans un même corps, en fonction de la température.

3) La méthode précédente est particulièrement simple pour la recherche, avec l'eau pure, de la position d'homogénéité maximum du champ : la courbe (du type LORENTZ) doit avoir la largeur maximum.

(1) *Revue générale de l'électricité*, 59, 1950, p. 345.

IV. — LE CHAMP MAGNÉTIQUE.

A) Le champ magnétique continu H_0 .

Toutes les méthodes exposées ci-dessus exigent naturellement qu'au cours d'une mesure, le champ magnétique H_0 conserve la même valeur. A quelle précision cette condition doit-elle être obtenue? Nous admettons, pour nous fixer un ordre de grandeur, que le champ H_0 doit être absolument exempt de variations accidentelles

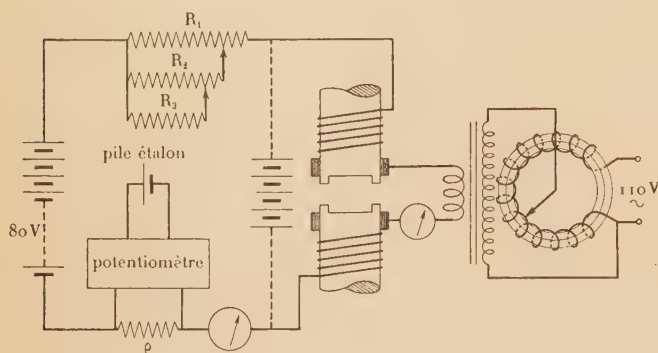


Fig. 27.

brusques et ne présenter, pendant la durée d'une expérience, qu'une dérive lente, d'amplitude très-inférieure à la largeur de la figure de résonance. Or les résultats et les théories ⁽¹⁾ concernant le proton, conduisent, suivant les combinaisons chimiques étudiées, à des largeurs de raies variant entre plusieurs gauss et 10^{-4} gauss (H_2O pure) autour de la fréquence de 30 Mc/sec, soit autour d'un champ H_0 d'environ 7 000 gauss. Dans le cas le plus défavorable, la stabilité relative nécessaire sera donc au moins de 10^{-8} .

A la condition précédente s'ajoute une condition différente, concernant l'homogénéité du champ H_0 dans le volume occupé par la substance soumise à la résonance (1 cm^3 environ). Nous avons vu, en effet, que si la variation maximum ΔH^* de H_0 , à travers le volume, est supérieure à la largeur propre ΔH de la raie, nous observerons, sur l'écran de l'oscillographe, une figure de largeur ΔH^* et non ΔH (éq. I-12). L'inhomogénéité relative devra donc être inférieure à 10^{-8} cm dans le cas de l'eau pure.

Nous allons examiner successivement ces deux conditions de *stabilité* et d'*homogénéité* du champ. Nous indiquerons comment nous avons cherché à les améliorer, sans toutefois parvenir à la valeur 10^{-8} calculée plus haut.

Stabilité. — Le problème est d'ordre purement électrique. Les deux électro-aimants que nous utilisons ont chacun une résistance d'environ 1,5 ohm et sont refroidis par un courant d'eau; pour un entrefer de 4 cm, ils fournissent un champ de 7 000 gauss avec

un courant de 30 ampères. Lorsque la température d'équilibre de l'électro-aimant et de son rhéostat de charge est atteinte (ce qui demande 1 à 2 heures), les seules variations possibles proviennent de la source.

Nous avons absolument dû abandonner l'usage des redresseurs ou de groupes rotatifs transformant directement l'énergie du secteur, les fluctuations de la tension d'alimentation étant beaucoup trop considérables.

La source actuellement en service est une batterie de 80V 500Ah. La figure 27 représente le schéma du circuit électrique, les rhéostats R_1 , R_2 , R_3 , de résistances croissantes, permettent le réglage, grossier ou fin, de l'intensité I . Ils absorbent environ la même énergie que l'électro-aimant. La résistance ρ est une résistance étalon de 10^{-3} ohms; la tension développée entre ses bornes, par I , est mesurée à l'aide d'un potentiomètre de précision, d'une pile étalon et d'un galvanomètre.

Dans les premières mesures, une batterie-tampon était, de plus, connectée aux bornes de l'électro-aimant. Il est aisé de montrer que cette batterie doit diviser les variations de courant dans l'électro-aimant par le rapport de la résistance de l'électro-aimant à sa résistance interne; soit, pour une batterie de 40V et 0,15 ohm de résistance interne, un gain de 10. L'usage de cette batterie s'est, par la suite, révélé inutile.

En l'absence de tampon aux bornes de l'électro-aimant, nous avons constaté, après deux heures de mise en route, une dérive régulière de $(dI/I) < 10^{-5}$ par minute ($dI = 0,25\text{ mA}$), soit de $\Delta H = 6 \cdot 10^{-2}$ gauss, à condition que la batterie source n'alimente que l'électro-aimant, à l'exclusion de tout autre circuit, d'autre débit soit-il.

La stabilité ainsi obtenue est très-suffisante, en raison de l'important défaut d'homogénéité présenté par le champ.

Homogénéité. — Il s'agit, cette fois-ci, d'un problème *mécanique*. La diminution radiale de l'intensité du champ, qui est la source d'homogénéité la plus considérable, a été bien étudiée en vue de son application au cyclotron. ROSE ⁽¹⁾ a montré qu'elle pouvait être considérablement diminuée par l'emploi d'un anneau de compensation dont le diamètre extérieur est celui des pièces polaires et la section rectangulaire. Les dimensions de cet anneau dépendent de l'entrefer, qui a été fixé à 4 cm. Dans ces conditions, sa largeur est $l = 1^{\text{mm}},9$ et son épaisseur $e = 2^{\text{mm}},5$.

Une deuxième source d'erreur provient du non-parallélisme des faces des pièces polaires. Il nous a été possible, en déplaçant légèrement une des pièces polaires à l'aide d'un vérin, de régler cette pièce de façon que l'épaisseur de l'entrefer soit constante à

(1) Cf., note 2, colonne de gauche, p. 7.

(1) ROSE, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 715.

1/100 mm près, d'une extrémité à l'autre d'un quelconque diamètre. Les deux pièces polaires ont alors été bloquées l'une contre l'autre par l'intermédiaire de trois cales de laiton soigneusement calibrées et surfacées à la longueur de 4 cm. Le diamètre des pièces polaires étant de 15 cm et les dimensions maximums d'une bobine de mesure, 1 cm, on peut admettre que le défaut de parallélisme est, pour le volume occupé par les noyaux, de 1/50000 au maximum. Il faudrait, en outre, tenir compte des perturbations, dans la configuration du champ, apportées par les irrégularités géométriques des bobines de l'électro-aimant, ainsi que par des défauts de la matière même des pièces polaires (Fer-Armco) : soufflures, différences de structure, etc. L'évaluation théorique de ces quantités est impossible.

Nous sommes encore bien loin de la valeur 10^{-8} nécessaire pour observer la largeur naturelle de l'eau pure. La résonance de H_2O se manifeste donc par une courbe dont la demi-largeur est ΔH^* , ce qui nous suggère une mesure expérimentale fort précise de l'inhomogénéité en un point. Nous avons utilisé ce procédé pour tracer une carte du gradient de champ $2 \Delta H^* / \Delta L$ (ΔL , dimension maximum de la bobine, $\Delta L \neq 1$ cm) en chaque point du plan médian de l'entrefer (fig. 28).

Cette carte indique que la distribution du champ est assez loin d'être de révolution et que, par conséquent, le rôle des irrégularités non calculables est assez considérable.

Au dehors d'une région centrale, d'environ 4 cm de rayon, la croissance de l'inhomogénéité est rapide dans toutes les directions. Elle doit être interprétée comme un résidu de décroissance radial, non complètement corrigée par les anneaux de compensation.

Le tracé de cette carte permet de déterminer quel est le point de l'entrefer le plus propice pour les mesures. Il peut également permettre, par retouches successives, d'améliorer la distribution du champ.

B) Choix des dimensions de la bobine.

Nous avons étudié systématiquement l'influence des dimensions de la bobine sur l'intensité du signal de résonance.

Il est évident que ce signal est proportionnel à la quantité de noyaux résonnants, c'est-à-dire, pour un corps donné, au volume de ce corps placé dans les conditions de résonance. Malheureusement ce volume est limité par les inhomogénéités du champ. Le volume maximum admissible est celui pour lequel tous les noyaux sont plongés dans un champ directeur de valeur comprise entre $H_0 - (\Delta H/2)$ et $H_0 + (\Delta H/2)$, ΔH étant la largeur naturelle de la raie de résonance

des noyaux dans le corps étudié. Il serait nuisible d'augmenter davantage le volume de la bobine, car alors certains noyaux seraient placés hors des conditions de résonance, et le coefficient de remplissage ζ diminuerait, d'où diminution du facteur signal/bruit de fond (eq. II-19).

Dans ces conditions, la connaissance approximative de la largeur de la raie à étudier : ΔH jointe à la

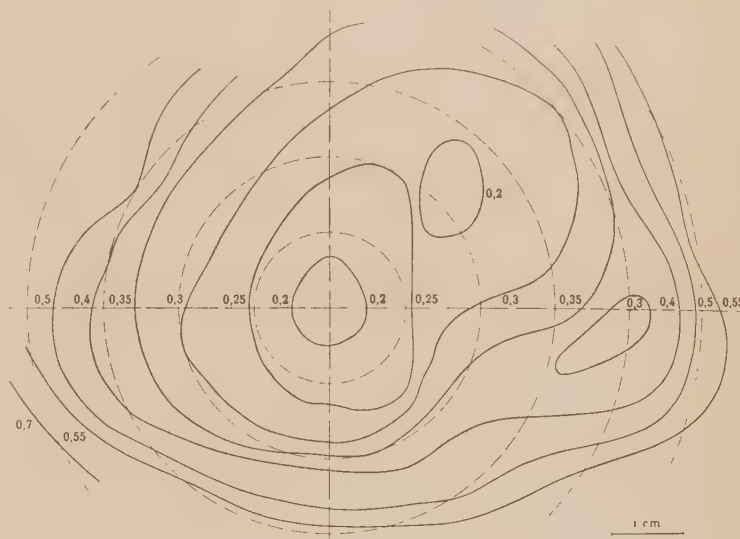


Fig. 28. — CARTE DU GRADIENT $\Delta H_0 / \Delta L$ DU CHAMP POUR $\Delta L = 1$ cm, DRESSÉE AU VOISINAGE DU CENTRE, POUR LE PLAN MÉDIAN DE L'ENTREFER. PIÈCES POLAIRES DE 20 cm DE DIAMÈTRE, MUNIES D'ANNEAUX DE ROSE.

connaissance exacte des inhomogénéités du champ H_0 et de son gradient $\partial H / \partial l$ (fig. 28), permet de déterminer la dimension optimum l de la bobine, par la relation

$$l \frac{\partial H}{\partial l} \Delta H^* = \Delta H.$$

Dans le cas de certains solides à bande large, nous avons été amené, en accord avec ce résultat, à utiliser des bobines plus volumineuses que les bobines décrites par la figure 6.

C) Influence de la perpendicularité de H_1 et H_0 .

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que le champ d'excitation H_1 était rigoureusement perpendiculaire au champ de polarisation H_0 . Il est aisé de supposer que, dans le cas où cette condition n'est pas rigoureusement satisfaite, il faut décomposer le champ H_1 en sa projection sur le plan normal à H_0 et en une faible composante suivant H_0 . Seule la première projection est efficace; elle vaut $H_1 \cos \epsilon$, si ϵ est le défaut de perpendicularité et diffère peu de H_1 .

Il semble donc qu'il ne soit pas nécessaire de soigner particulièrement le calage de la bobine L dans l'entrefer.

Nous avons vérifié expérimentalement ce fait, en utilisant une bobine mobile autour d'un axe perpendiculaire à H_0 et solidaire d'un cercle gradué.

L'angle ε pouvait prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 90°. En raison de la difficulté de conserver invariantes les capacités des connexions durant la rotation, le dispositif utilisait le récepteur à super-réaction dont l'accord est moins aigu que celui du pont ou de l'autodyne.

Nous avons constaté que le signal conservait une amplitude pratiquement constante lorsque ε variait entre 0 et 30°. Cependant, au delà de 45°, la décroissance est très-rapide.

Les angles de calage utilisés en pratique sont bien inférieurs à 30°, et il n'y a pas lieu de tenir compte de l'erreur qui en découle.

D) Le champ alternatif de balayage H_m .

Le champ H_m est produit par deux bobines auxiliaires formées chacune de trois tours de bande de cuivre de 1 cm de large. Chaque enroulement est bobiné sur une pièce polaire au voisinage de l'entrefer et l'ensemble est approximativement en position de HELMHOLTZ.

La rigidité est soigneusement assurée pour éviter tout déplacement sous l'influence de l'attraction mutuelle et de vibrations.

Pour les observations à l'oscillographe, ce système est alimenté, par le secteur, à la fréquence de 50 c/sec par l'intermédiaire d'un rhéotor et d'un transformateur abaisseur de tension (fig. 24). Pour les enregistrements point par point, à l'aide d'un récepteur *lock in*, il a été nécessaire d'opérer à une fréquence nettement distincte de celle du secteur, pour éliminer les couplages parasites avec celui-ci. Nous avons construit un oscillateur à 30 périodes, suivi d'un amplificateur de puissance qui attaque en *push pull* le transformateur abaisseur de tension.

Étalonnage de H_m . — Si l'on veut déduire, de l'observation de figures de résonnance, leur largeur en gauss et, par suite, le temps de relaxation T_2 (ou l'inhomogénéité $2\Delta H^*$ du champ), il est nécessaire d'appliquer (II-27) et, par suite, de connaître H_m . Nous avons étalonné H_m , en fonction de l'intensité traversant les bobines auxiliaires, par deux procédés entièrement différents.

1) *Flux induit dans une bobine.* — Le champ H_m étant de l'ordre de quelques gauss, il est nécessaire de posséder une bobine d'assez grande surface totale S . Dans ces conditions, la lecture de la différence de potentiel d'induction aux bornes de la bobine, faite avec un voltmètre très-résistant (voltmètre à lampe), donne aisément l'amplitude maximum H_m :

$$H_m = \frac{N \cdot 2 \cdot 10^8}{S \omega} e_{\text{eff.}}$$

Pour déterminer S avec précision, nous avons utilisé un système de deux bobines de HELMHOLTZ alimenté en alternatif et fournissant un champ alternatif calculable d'après les dimensions géométriques et le courant d'alimentation i . La différence de potentiel induite dans la bobine, donne S .

Les mesures géométriques, ainsi que celle de i , peuvent être faites avec une erreur nettement inférieure au 1/100, et la disposition relative des deux bobines de HELMHOLTZ peut être correctement ajustée en vérifiant la répartition du champ sur l'axe du système. Les deux principales erreurs proviennent des deux lectures faites au voltmètre; elles ne dépassent pas le 1/100 et, par suite, l'erreur finale sur ΔH_0 sera de 1/50.

On opère avec une bobine de 7 300 tours de fil de 10/100 dont la surface est alors de 25 700 cm².

Dans ces conditions, pour un courant de 25 ampères alternatif, on obtient $H_m = 14,5$ gauss.

2) *Déplacement de la courbe de résonnance.* — Lorsqu'on modifie légèrement H_0 , on observe, sur l'écran de l'oscillographe, une translation de la figure de résonnance. Une variation $2H_m$ de H_0 fera exactement passer le centre de la figure d'une extrémité à l'autre de la trace du balayage. On peut déduire cette variation de celle du courant dans l'électro-aimant, ΔI . Il suffit de tracer la tangente à la courbe caractéristique de l'électro-aimant. La quantité ΔI est mesurée de façon précise, grâce au potentiomètre.

La précision est cependant limitée à une valeur inférieure à 1/50, par la difficulté de pointer le passage exact de la raie à une extrémité du balayage.

On obtient ainsi, pour un courant de 25 A $\sim$, la valeur $H_m = 14$ gauss, dont l'accord est excellent avec la valeur obtenue par la méthode précédente.

Homogénéité du champ alternatif. — Dans un rayon de 4 cm autour du centre de l'entrefer, la variation d' e induit, n'est pas sensible. Elle est donc inférieure à 1/100 de H_m . Comme $H_m \sim 10^{-3} H_0$, l'inhomogénéité résultante, inférieure à 10^{-5} , est négligeable.

IV. — LE PHÉNOMÈNE ARTIFICIEL.

Au cours de la construction et du réglage des appareils utilisés dans les méthodes du pont et de l'autodyne, il est nécessaire de porter et de maintenir le champ H_0 à la valeur exacte de la résonnance, si l'on veut disposer d'un signal. Il est donc nécessaire d'obtenir simultanément plusieurs conditions dont le réglage est fort aigu.

Pour nous affranchir de toute condition sur H_0 , nous avons utilisé un phénomène artificiel agissant, sur la bobine de mesure, de la même manière que la résonnance, mais pouvant être appliqué à volonté

et possédant un niveau variable dans une gamme étendue (depuis le niveau d'un faible signal de résonance jusqu'à 1000 fois le signal le plus fort).

Remarquons que l'effet de la résonance sur la bobine de mesure est identique à celui d'un circuit résonnant faiblement amorti. Il suffit donc de coupler à la bobine un pareil circuit et, pour compléter l'analogie, de moduler un de ses constituants, la résistance par exemple, à 50 c/sec.

Pour obtenir cette modulation, la résistance utilisée est la résistance cathode-plaque d'une triode de puissance type R 120, sur la grille de laquelle est appliquée une faible tension alternative à 50 c/sec (fig. 29).

Les caractéristiques du tube étant linéaires autour du point de fonctionnement choisi, nous pourrions admettre que le phénomène artificiel équivaut à une susceptibilité χ proportionnelle à la tension alternative de grille. Celle-ci peut être contrôlée au moyen d'un atténuateur soigneusement étalonné.

Nous disposerons ainsi, non-seulement d'un moyen commode pour régler des appareils à un stade où ils sont plus sensibles, mais aussi d'un phénomène de réf-

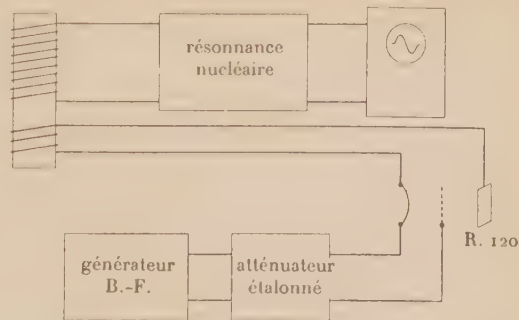


Fig. 29.

rence dont la valeur peut être repérée indépendamment de tout amplificateur. Cela nous sera particulièrement utile pour comparer les amplitudes de certaines résonances nucléaires.

III. — APPLICATION DE LA RÉSONNANCE NUCLÉAIRE A L'ÉTUDE DE QUELQUES COUPLAGES MOLÉCULAIRES.

I. — ÉTUDE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS PARAMAGNÉTIQUES.

BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND ont étudié en détail l'influence de la concentration des ions paramagnétiques sur le temps de relaxation T_1 et la largeur de raie (exprimée par T_2) de la résonance du proton. Ils ont montré que la théorie des échanges spin-milieu par transitions induites, exposée au chapitre I, subsiste intégralement. Le seul rôle des ions paramagnétiques est d'augmenter considérablement les énergies d'interaction, puisque le moment magnétique de ces ions est de l'ordre du magnéton de BOHR, soit plus de 1000 fois celui du proton. Il en résulte que le temps de relaxation T_1 diminue et que la raie s'élargit. Les résultats expérimentaux de ces auteurs ont prouvé que, dans une large limite de concentration, $1/T_1$ et $1/T_2$ sont proportionnels à la concentration N en ions paramagnétiques.

Nous avons constaté, en outre, que l'amplitude du signal dépend de la concentration, et qu'il existe une concentration optimum pour laquelle le signal de résonance est beaucoup plus intense que pour l'eau pure ou la solution saturée.

L'utilisation de cette solution optimum rend beaucoup de services pour la mise au point des appareils. Aussi nous avons étudié expérimentalement le phénomène et fourni une explication de son mécanisme.

Étude expérimentale.

La méthode utilisée est la *méthode autodyne*. Afin de maintenir des conditions expérimentales rigoureusement identiques au cours des mesures, la bobine haute-fréquence est fixée verticalement une fois pour toute dans l'entrefer. Elle est remplie, sur place, de la solution étudiée, puis vidée et rincée également sur place.

Pour nous affranchir de toute hypothèse sur la linéarité de l'autodyne et des étages qui le suivent, le signal réel de résonance du proton est permuté, sur un oscillographe, avec le signal artificiel décrit plus haut. Ces deux signaux sont réglés à égalité, et la lecture du phénomène artificiel donne l'amplitude du phénomène réel, à une constante près.

Au cours de la série de mesures, le champ exciteur H.-F. est maintenu fixe. La figure 30 montre les résultats obtenus ; on constate que la solution optimum correspond à une concentration 0,02 normale.

Mécanisme.

Soit ΔH^* la largeur d'inhomogénéité du champ continu H_0 ; nous devons distinguer deux cas :

1) Pour l'eau pure et les solutions faiblement concentrées, la largeur propre ΔH de la raie est faible,

$\Delta H < \Delta H^*$, et la courbe observée présente, quelle que soit la concentration, la largeur ΔH^* ou le temps de relaxation correspondant T_2^* .

L'équation (II-24) s'écrit

$$\chi' = \frac{\frac{1}{2} \gamma M_0 T_2^*}{\sqrt{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2^*}},$$

formule dans laquelle seul T_1 varie avec la concentra-

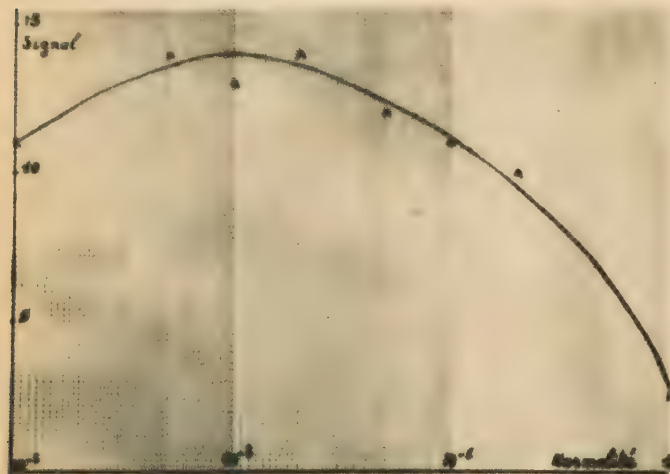


Fig. 30.

tion N . Les résultats de BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND nous permettent alors d'écrire

$$\chi' = \frac{A}{\sqrt{1 + \frac{e}{N}}}.$$

Le signal *croît* lorsque N *croît*.

2) Pour les solutions plus concentrées, la largeur naturelle ΔH finit par surpasser largement ΔH^* , et à ce moment la courbe observée possède la largeur réelle ΔH et le temps de relaxation est T_2 qui, suivant les auteurs déjà cités, est inversement proportionnel à N .

L'équation

$$\chi' = \frac{\frac{1}{2} \gamma M_0 T_2}{\sqrt{1 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2}}$$

s'écrit alors

$$\chi' = \frac{A'}{\sqrt{B' + N^2}}.$$

Le signal *décroît* lorsque N *croît*.

Le signal présente bien un maximum qui doit se produire sensiblement lorsque

$$(III-1) \quad \Delta H = \Delta H^* = \frac{1}{\gamma T_2}.$$

L'enregistrement photographique du signal fourni par chacune des solutions précédentes confirme ces vues. La largeur du signal reste constante jusqu'à la concentration 0,01 normale, correspondant au maximum d'amplitude, puis croît ensuite. Cette largeur

minimum permet d'attribuer à ΔH^* la valeur correspondant à l'emplacement de la bobine de mesure. On trouve $\Delta H = 0,1$ gauss, ce qui correspond, d'après (III-1), à $T_2 \neq 0,5 \cdot 10^{-3}$. Les graphiques de BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND nous permettent de déduire la concentration correspondante; celle-ci est $N = 0,05$ normale.

L'accord avec l'expérience est donc satisfaisant.

II. — ÉTUDE D'UN PHÉNOMÈNE TRANSITOIRE.

Introduction.

L'étude des phénomènes transitoires en résonance nucléaire a fait, ces deux dernières années, l'objet de nombreux travaux. On a cependant groupé sous le même nom des phénomènes assez différents. Nous les distinguerons comme suit.

1) Les « wiggles ». — BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND ont observé et étudié, par la méthode du pont, des oscillations qui se produisent lorsque le champ de polarisation continu H varie légèrement au voisinage de la valeur de résonance H_0 . Ces oscillations n'apparaissent qu'après le passage à la résonance, et sont dues à un battement entre la fréquence fixe, γH_0 , du champ haute-fréquence d'excitation et la fréquence des spins nucléaires qui, après leur excitation, continuent leur mouvement à la fréquence de LARMOR imposée par le champ continu, γH . Ce phénomène n'est observable qu'avec des corps de temps de relaxation spin-milieu T_1 suffisamment grands et se caractérise, sur un oscillogramme, par des oscillations à fréquence continuellement variable :

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} |H - H_0|.$$

Il peut être observé au cours de variations du champ polarisant H de plusieurs gauss, et a été étudié théoriquement par JACOBSON & WANGSNES (1).

Récemment J. S. GOODEN (2) a proposé l'utilisation de ce phénomène à la mesure des temps de relaxation dans un champ inhomogène.

2) La Nutation. — Ce phénomène a été étudié en détail par H. C. TORREY (3). Le mouvement de précession des spins nucléaires autour du champ polarisant H peut être très-exactement comparé à celui de gyroscopes. Si l'on applique brusquement un champ exciteur H_1 ($H_1 \ll H$) ayant juste la fréquence de LARMOR, il produira une force perturbatrice et provoquera un mouvement de nutation en accord avec la

(1) JACOBSON (B. A.) & WANGSNES (R. K.): *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 943.

(2) GOODEN (J. S.): *Nature*, 165, 1950, p. 1014.

(3) Cf., note 1, colonne de gauche, p. 11.

théorie bien connue du gyroscope. Ce mouvement se traduit par la superposition, au signal de résonance, d'oscillations périodiques de pulsation $\Omega_1 \neq \gamma H_1$. Ces oscillations sont transitoires et s'amortissent avec une constante de temps qui dépend tant des couplages *spin-spin* et *spin-milieu* que des inhomogénéités dans H_0 et H_1 .

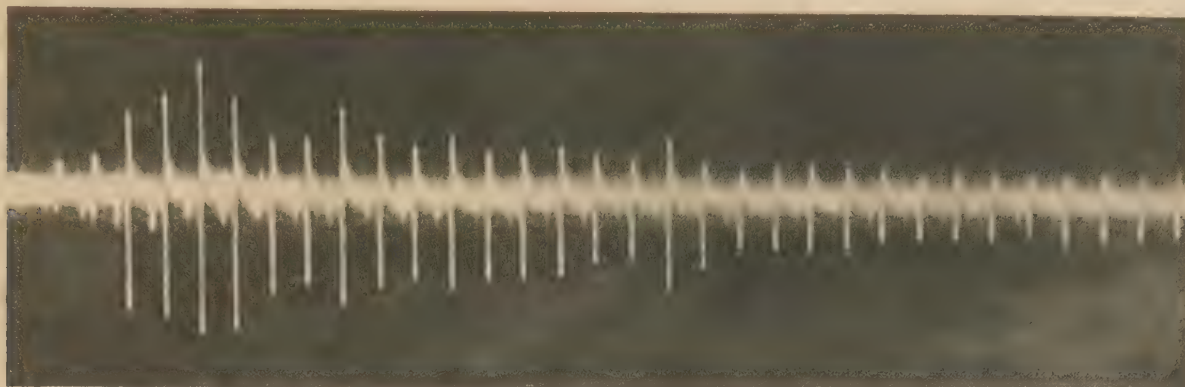


Fig. 31.

La belle méthode d'impulsion développée par TORREY permet la mesure de ces diverses quantités.

Notons que ce phénomène n'apparaît que lorsque H_1 a exactement la fréquence de LARMOR, γH_0 , ou n'en diffère que d'une quantité inférieure à γH_1 , donc très-petite.

3) **La précession libre.** — F. BLOCH ⁽¹⁾ a signalé la possibilité théorique d'observer un signal dû à la précession libre des spins nucléaires en absence de tout champ haute-fréquence, après avoir désorienté le moment nucléaire résultant par une impulsion violente et très-brève à la fréquence de LARMOR.

La durée de l'impulsion, t_w , doit être très-courte, comparée à celle du transitoire observée, et en particulier on doit avoir

$$t_w \ll T_2 \lesssim T_1.$$

La précession libre donne un signal qui décroît exponentiellement avec une constante de temps qui dépend des interactions *spin-spin* (T_2) et de l'inhomogénéité du champ polarisant H_0 (qui détruisent toute relation de phase entre les mouvements des spins).

L'expérience a été faite par E. L. HAHN ⁽²⁾ et lui a permis de mesurer les temps de relaxation T_1 et T_2 en présence d'inhomogénéité.

4) **Établissement du régime stationnaire.** — Au cours de l'observation classique de la résonance nucléaire par modulation sinusoïdale du champ continu polarisant, $H = H_0 + H_m \sin \pi (t/\theta)$, le champ H.-F., H_1 , étant maintenu d'amplitude constante.

Lors de l'établissement des conditions de résonance, l'amplitude du phénomène, sur l'écran de l'oscilloscope cathodique, se fixe, après passage par un régime transitoire, à une amplitude stationnaire dont la valeur a été étudiée théoriquement par E. E. SALPETER ⁽¹⁾. Le but de notre étude a été l'observation de ce régime transitoire.

Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé le montage autodyne décrit, auquel un voltmètre à lampes de très-grande impédance a été inclus pour permettre la lecture directe des volts H.-F. aux bornes de la bobine de grille (bobine renfermant l'échantillon). La fréquence de cet oscillateur est d'environ 29 Mc/sec et la modulation sinusoïdale a une période de $2\theta = 1/50$ sec.

L'oscillation de l'étage autodyne, après amplification H.-F., est détectée et amplifiée en basse-fréquence, de manière à attaquer un oscilloscope mécanique DUBOIS à enregistrement photographique, de période propre d'environ 10^{-3} sec.

A chaque passage du champ polarisant, pour la valeur de résonance, soit deux fois tous les $1/50$ sec, l'oscilloscope enregistre un signal. Tous ces signaux sont nettement distincts pour un déroulement du papier photographique de l'ordre de 50 cm à la seconde.

Lorsque les conditions de résonance sont brusquement établies, le signal apparaît et décroît exponentiellement jusqu'à sa valeur correspondant au régime stationnaire. La mesure des amplitudes enregistrées permet de définir une constante de temps du régime transitoire T (fig. 31).

Il est cependant difficile d'établir brusquement les conditions de résonance. La méthode de TORREY, utilisant un oscillateur fixe brusquement connecté par un commutateur électronique, n'est pas utilisable, puisque le phénomène se produit au niveau de l'étage oscillateur lui-même. Or il est certain que la prise de

⁽¹⁾ Cf., note 1, p. 4.

⁽²⁾ E. L. HAHN : *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 297.

⁽¹⁾ E. E. SALPETER : *The Proc. of. the Phys. Soc.*, 63, p. 337, section A.

régime de tout oscillateur est un phénomène compliqué que nous avons voulu éliminer. Nous avons donc pendant chaque mesure, maintenu l'oscillateur autonome à un niveau fixe. De même le champ de polarisation H est maintenu à une valeur différente, mais très-voisine de sa valeur correspondant à la résonance H_0 , pendant un temps suffisamment long pour que l'échantillon puisse atteindre sa polarisation statique, $M = \chi H \neq \chi H_0$. Puis la modulation sinusoïdale est brusquement établie de manière que $H - H_m < H_0 < H + H_m$. La constante de temps de cette modulation étant négligeable, on a aussitôt l'établissement, deux fois par $1/50$ de sec, des conditions de résonance.

Résultats.

Les conditions d'observation ne permettent que la mesure de constante de temps $T > 0$. Dans ces conditions, seules les substances de fort long temps de relaxation ont pu nous donner des résultats. Nos enregistrements ont porté sur l'eau pure et les solutions faiblement concentrées de l'ion Fe^{+++} et pour des excitations relativement très-fortes, correspondant à des grandes différences de potentiels aux bornes de la bobine de grille, comprises, entre 10^{-2} et 1 volt.

Dans ces conditions on constate que, toutes choses égales d'ailleurs, la constante de temps T dépend fortement de l'excitation H.-F., H_1 , et décroît lorsque celle-ci croît. Pour les excitations extrêmement faibles, T tend vers la valeur T_1 du temps de relaxation spin-milieu. Les points expérimentaux (fig. 32) montrent qu'une loi de la forme

$$T = \frac{T_1}{1 + KH_1^2},$$

est vérifiée avec une bonne approximation.

Théorie.

Nous proposons, en première approximation, la théorie élémentaire suivante.

On n'envisagera que le cas des noyaux de spins $1/2$, c'est-à-dire à deux sous-niveaux magnétiques. BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND ont établi que, lorsqu'on coupe le champ H.-F. excitateur, le retour à l'équilibre thermique se fait suivant la loi

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{T_1}(n_0 - n)$$

(n_0 , différence entre les nombres de noyaux au niveau inférieur et au niveau supérieur, lorsque l'équilibre thermique est réalisé; n , différence à l'instant t où l'équilibre n'est pas réalisé).

L'équation différentielle décrivant au contraire la prise de régime à l'établissement du champ H.-F., est

légèrement différente; il y a antagonisme entre la tendance au retour de l'équilibre thermique décrite par $\frac{1}{T_1}(n_0 - n)$ et l'absorption d'énergie H.-F., $2nW$, où W est la probabilité de transition. D'où

$$(III-2) \quad \frac{dn}{dt} = \frac{1}{T_1}(n_0 - n) - 2nW,$$

avec $W = \frac{1}{2}\chi^2 H_1^2 T_2$ (χ , rapport gyromagnétique; H_1 , champ H.-F.; T_2 , temps de relaxation *spin-spin*).

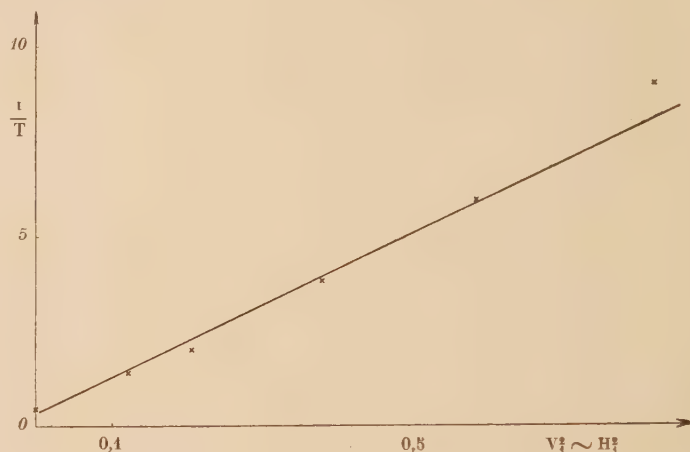


Fig. 32.

L'équation (III-2) a donné à BLOEMBERGEN, PURCELL & POUND, la répartition d'équilibre prise par le système, lorsqu'un certain champ H_1 (correspondant à W) est appliqué depuis suffisamment longtemps. Il suffit d'écrire $dn/dt = 0$:

$$(III-3) \quad \frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 + 2WT_1},$$

équation qui a permis de déduire T_1 du rapport des amplitudes des courbes d'absorption partiellement saturée et non saturée. Mais lorsque T_1 (H_2O par exemple) et l'amplitude de balayage sont grands, l'équilibre précédent n'a pas le temps de s'établir, pendant la durée de passage du champ polarisant, à la valeur de résonance. Il convient d'examiner de plus près le phénomène.

1) *Loi de variation de n , sous l'influence d'une excitation constante appliquée au temps $t = 0$* ; l'intégration de (III-2) donne

$$\frac{1}{T_1}(n_0 - n) - 2nW = K e^{-t(\frac{1}{T_1} + 2W)}.$$

Supposons que, pour $t = 0$, $n = n_0$, et posons

$$\frac{1}{T_1} + 2W = \frac{1}{\Theta}.$$

Θ temps de relaxation apparente :

$$(III-4) \quad \Theta = \frac{T_1}{1 + 2WT_1}.$$

On a, pour variation de n avec le temps,

$$(III-5) \quad n_0 - n = 2 n_0 \Theta W \left(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}} \right).$$

2) Loi de variation de n , lors du retour à l'équilibre thermique.

L'équation

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{T_1} (n_0 - n),$$

s'intègre immédiatement et donne, si, au temps $t = 0$, n avait la valeur n_1 :

$$(III-6) \quad n_0 - n = (n_0 - n_1) e^{-\frac{t}{T_1}}.$$

3) Cas d'un système de spins soumis à un champ directeur H_0 modulé légèrement en amplitude avec une période 2θ .

Supposons l'inhomogénéité de H_0 très-faible; tous les points du volume résonnent à la même valeur de H_0 pendant tout le temps τ où H_0 reste compris à l'intérieur de la raie. Du temps 0 au temps τ , n varie suivant (III-5) (constante de temps Θ).

Du temps τ au temps $\theta - \tau$ (reste de la $1/2$ période), il y a retour à l'équilibre, suivant la loi (III-6) (constante de temps T_1).

La variation totale de n est alors donnée par la figure 33.

On a donc affaire à une courbe en zigzag limitée par deux exponentielles convergeant l'une vers l'autre.

Nous allons calculer la limite commune et la constante de temps de l'exponentielle moyenne.

On a, d'après (III-5),

$$n_0 - n_1 = 2 n_0 \Theta W \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\Theta}} \right) = (n_0 - n_s) \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\Theta}} \right),$$

n_s étant le n à la saturation (excitation constante, $t = \infty$).

Nous écrirons

$$\Delta n_1 = n_1 - n_0 = (n_s - n_0) (1 - e^\alpha) \quad \left(\alpha = -\frac{\tau}{\Theta} \right).$$

La deuxième branche de courbe se déduira de (III-6) :

$$\Delta n_2 = n_2 - n_1 = (n_0 - n_1) \left[1 - e^{-\frac{\theta - \tau}{T_1}} \right],$$

$$\Delta n_2 = (n_0 - n_1) [1 - e^\beta] \quad \left(\beta = -\frac{\theta - \tau}{T_1} \right).$$

et ainsi de suite :

$$\Delta n_n = (n_s - n_{n-1}) (1 - e^\alpha),$$

$$\Delta n_{n+1} = (n_0 - n_n) (1 - e^\beta),$$

n étant impair, avec

$$n_n = n_{n-1} + \Delta n_n.$$

Pour faire le calcul, on considérera les n comme infiniment petits. Cherchons l'équation de la courbe

limite supérieure (lieu des points pairs). Posons

$$\left. \begin{array}{l} n_{n-1} = x \\ n_{n+1} = x + dx \end{array} \right\} n_{n+1} = n_{n-1} + \Delta n_n + \Delta n_{n+1},$$

d'où

$$dx = \Delta n_n + \Delta n_{n+1}.$$

L'espace de temps correspondant au passage de x à

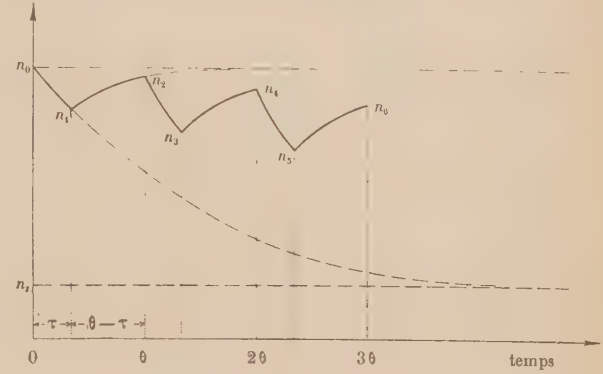


Fig. 33.

$x + dx$, est θ . On peut donc écrire

$$\frac{dx}{dt} \theta = \Delta n_n + \Delta n_{n+1} = (n_s - x) (1 - e^\alpha) + (n_0 - x - \Delta n_n) (1 - e^\beta),$$

$$\frac{dx}{dt} \theta = A - Bx,$$

avec

$$A \simeq -n_s \alpha - n_0 \beta - n_s \alpha \beta,$$

$$B \simeq -(\alpha + \beta + \alpha \beta).$$

Or, pour $t = 0$, $x = n_0$. La loi asymptotique de variation de n est alors :

$$A - Bn = (A - Bn_0) e^{-\frac{B}{\theta} t}.$$

On en tire :

a) la limite de n , soit $n_\infty = A/B$;

b) la constante de temps avec laquelle le petit volume considéré se sature, soit

$$T = \frac{\theta}{B} \quad (T, \text{ temps de relaxation mesuré}).$$

Dans le cas qui nous intéresse :

$$\alpha \ll 1, \quad \beta \ll 1 \quad \text{et} \quad \alpha \ll \beta.$$

On a

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{T} = B &= -(\alpha + \beta) = \frac{T}{\Theta} + \frac{\theta - \tau}{T_1} \\ &= \frac{\tau}{T_1} + 2W\tau + \frac{\theta - \tau}{T_1} = \frac{\theta}{T_1} + 2W\tau, \end{aligned}$$

$$T = \frac{T_1}{1 + \frac{\tau}{\theta} 2W T_1},$$

ou encore

$$T = \frac{T_1}{1 + \frac{\tau}{\theta} \gamma^2 T_1 T_s H_i^2}.$$

Cette équation confirme la formule expérimentale déduite de la figure 32, et permet d'interpréter théoriquement le coefficient angulaire de la droite en fonction des constantes classiques.

III. — ÉTUDE DE STRUCTURES CRISTALLINES ET DE LEURS POINTS DE TRANSITIONS.

Calcul théorique.

Nous avons précédemment exposé comment les interactions entre spins provoquaient l'élargissement de la raie de résonance, et nous avons indiqué qu'il était possible de calculer cet effet, dans le cas de cristaux, à partir d'hypothèses sur la disposition et les mouvements des ions dans le réseau. Le calcul direct exige la détermination de l'hamiltonien représentant l'énergie mutuelle des dipôles nucléaires. Cet hamiltonien perturbe les niveaux ZEEMAN, et la structure de la raie d'absorption résulte d'un calcul de perturbations. Ce travail a été fait par PAKE, dans le cas d'ions contenant deux protons, mais présente des difficultés considérables pour le cas d'ions renfermant plus de deux protons. VAN VLECK ⁽¹⁾ a défini une quantité d'expression mathématique relativement simple : le *second moment* de la courbe d'absorption

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} g(H) (H - H_0)^2 dH,$$

où $g(H)$ représente la forme de la courbe d'absorption en fonction de H , courbe ayant au préalable été normée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(H) dH = 1.$$

Le second moment est additif et vaut, dans le cas d'un *monocristal*,

$$(III-7) \quad \Delta H_2^2 = \frac{3}{2} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j>k} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{N} \sum_{jf} i_f(i_f+1) \gamma_f^2 (3 \cos^2 \theta_{jf} - 1)^2 r_{jf}^{-6},$$

où N est le nombre de noyaux résonnant dans la maille élémentaire, l'indice j désignant successivement chaque proton envisagé, k les autres protons, et f les autres noyaux du cristal ayant un spin nucléaire; r représente les longueurs des vecteurs internucléaires, et θ les angles de ces vecteurs avec le champ H_0 .

Le calcul du second moment, par cette expression, peut donc s'effectuer à l'aide d'hypothèses sur la structure du cristal, c'est-à-dire sur les valeurs des angles θ et des distances r . Ce calcul sera facilité par la loi en inverse de la sixième puissance de r ,

loi qui permet de ne faire intervenir, dans les calculs, que les noyaux composant la maille cristalline envisagée et leurs voisins immédiats.

Le second moment peut être déduit d'une courbe d'absorption expérimentale, à l'aide de sa formule de définition. Il est seulement nécessaire que l'axe de symétrie de la courbe puisse être défini avec une bonne précision et que la courbe ait été normée.

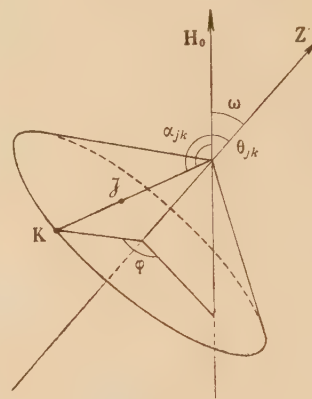


Fig. 34.

La confrontation du calcul et de la valeur expérimentale des ΔH_2^2 permet alors de déterminer la validité de l'hypothèse structurale envisagée.

Dans le cas d'une poudre cristalline, le calcul du second moment est plus simple. On doit prendre la moyenne de $(\cos^2 \theta_{jk} - 1)^2$ pour toutes les directions de l'espace, soit $4/5$, et l'équation (III-7) donne

$$(III-8) \quad \Delta H_2^2 = \frac{6}{5} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{\hbar^2}{N} \sum_{jf} i_f(i_f+1) \gamma_f^2 r_{jf}^{-6}.$$

Cas des mouvements cristallins. — On ne peut considérer, dans les formules précédentes, θ_{jk} et r_{jk} comme indépendants du temps que lorsque les températures sont suffisamment basses pour que les oscillations ou rotations cristallines soient nulles ou négligeables. Dans tous les autres cas, il est nécessaire d'évaluer une moyenne, dans le temps, de la quantité ΔH_2^2 , moyenne qui dépend évidemment du type de mouvement considéré. On a, ici encore, une possibilité de *vérifier expérimentalement* toute hypothèse sur ces mouvements.

Nous aurons en particulier, à envisager le cas de rotation d'ions autour d'un axe. Ce problème a été étudié par E. S. GUTOWSKY & G. E. PAKE ⁽¹⁾. Soit deux noyaux j et k en rotation autour de la direction Oz (fig. 34), les angles θ_{jk} fluctuent et l'on doit prendre leur moyenne par rapport à φ . Il semble a priori que la moyenne doit être prise sur la quantité $(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2$ intervenant dans (III-7). Cependant, une analyse plus poussée montre que le calcul de

⁽¹⁾ Cf., note 1, colonne de droite, p. 7.

⁽¹⁾ H. S. GUTOWSKY & G. E. PAKE : *Journ. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 162.

VAN VLECK n'est valable qu'en supposant l'hamiltonien constant dans le temps. Il convient donc de prendre la moyenne au niveau de l'hamiltonien, où apparaît la quantité $3 \cos^2 \theta_{jk} - 1$.

Une propriété connue des polynômes de LEGENDRE :

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1),$$

donne

$$(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)_\Phi = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \omega - 1)(3 \cos^2 \alpha_{jk} - 1).$$

La formule (III-7) donne alors, pour les interactions protons-protons,

$$(III-9) \quad \Delta H_2^2 = \frac{1}{4}(3 \cos^2 \omega - 1)^2 \\ \times \left[\frac{3}{2} i(i+1) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{N} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \alpha_{jk} - 1)^2 \right].$$

La même transformation peut être faite sur la deuxième partie de l'expression de ΔH_2^2 , à condition que la direction jk ou j^f tourne autour de l'axe de rotation Oz . Ce calcul ne peut pas être appliqué (contrairement à ce que semblent indiquer GUTOWSKY & PAKE) aux interactions avec les noyaux ne participant pas au mouvement de rotation.

Dans le cas d'une poudre, il convient de prendre la moyenne de $(3 \cos^2 \omega - 1)^2$ sur une sphère; d'où

$$(III-10) \quad \Delta H_2^2 = \frac{3}{10} i(i+1) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{N} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} (\cos^2 \alpha_{jk} - 1)^2.$$

Remarque. — Le fait de prendre la moyenne de l'hamiltonien n'est correcte que si la fréquence de rotation est très-supérieure à la fréquence de LARMOR, ce qui est en général le cas.

Points de transition.

Un grand nombre de points de transition du premier ou du deuxième ordre ont été signalés dans le comportement des cristaux en fonction de la température. De nombreuses méthodes : étude de la piézo-électricité, constante diélectrique, biréfringence, chaleur spécifique, effet RAMAN, etc., ont permis de présenter des explications de ces phénomènes. Les uns correspondent à des changements de structure, d'autres à des variations de mouvement cristallin. Il est possible de les étudier par la résonnance paramagnétique nucléaire, en mesurant le second moment avant et après la transition, et de contribuer ainsi à l'étude de certains cas non éclaircis par les méthodes précédentes.

Nous avons appliqué cette méthode au cas particulier fort controversé des *halogénures ammoniacaux*, qui présentent un point de transition vers -30°C , et au *phosphate d'ammonium*.

Dans ce but nous avons établi des dispositifs cryogéniques que nous allons tout d'abord décrire.

Dispositifs cryogéniques.

Nous avons utilisé deux dispositifs très-différents, suivant que la gamme de température convenable se trouvait entre la température ambiante et -60°C , ou au voisinage de -200°C .

Le premier de ces appareils est un système à conduction très-simple. Le blindage de la bobine de mesure, tel que le représente la figure 6 est muni d'un pied vertical soudé, en cuivre rouge, de 15 mm de diamètre, dont l'extrémité inférieure plonge largement dans un vase DEWAR renfermant une solution de neige carbonique dans l'acétone. La partie émergée de ce pied et le blindage sont soigneusement calorifugés. La seule difficulté de ce montage est d'éviter les condensations de glace et d'eau, à l'intérieur du blindage, sur la bobine elle-même. On y parvient simplement en aveuglant les orifices du blindage avec de l'ouate.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan qui traverse le blindage et le bouchon de la bobine, afin que la soudure de mesure soit au contact de la substance étudiée.

La soudure de référence est maintenue dans la glace et la force électro-motrice du couple est lue sur un millivoltmètre.

Les températures les plus basses atteintes par ce dispositif ont été de -60°C . Il est cependant impossible de fixer la température à une valeur déterminée et de l'y maintenir.

Nous nous sommes borné à obtenir des variations lentes de température et à noter sa valeur au moment de chaque mesure de résonnance.

Le second cryostat est un vase DEWAR classique, en verre, dans lequel il est possible de faire bouillir, sous pression réduite, de l'azote ou de l'hydrogène liquide (1). Dans ce but, il a été muni d'un dispositif de fermeture étanche à la pression, dispositif représenté sur la figure 35. L'anneau A et la collerette B sont piscinés à demeure sur le récipient. La collerette supporte tout le système, en reposant sur un plan métallique rigide. Elle porte en outre, sur son pourtour, une graduation qui permet de repérer l'azimut du système par rapport au champ H_0 . Ces précautions permettent de fixer l'ensemble de façon rigide et reproductible.

Le chapeau C vient s'ajuster sur l'anneau A. Il porte trois orifices. L'un, très-large, est relié, au moyen d'une tubulure métallique, à une pompe à palettes, par

(1) Ce dispositif est voisin de celui décrit dans la thèse de BLOEMBERGEN (loc. cit.).

l'intermédiaire d'un robinet à pointeau. Il est également relié à un dispositif manométrique à mercure et à huile. Le trou central permet le passage d'un conducteur coaxial qui porte à son extrémité la bobine de mesure, en stéatite, fixée dans la partie rétrécie du

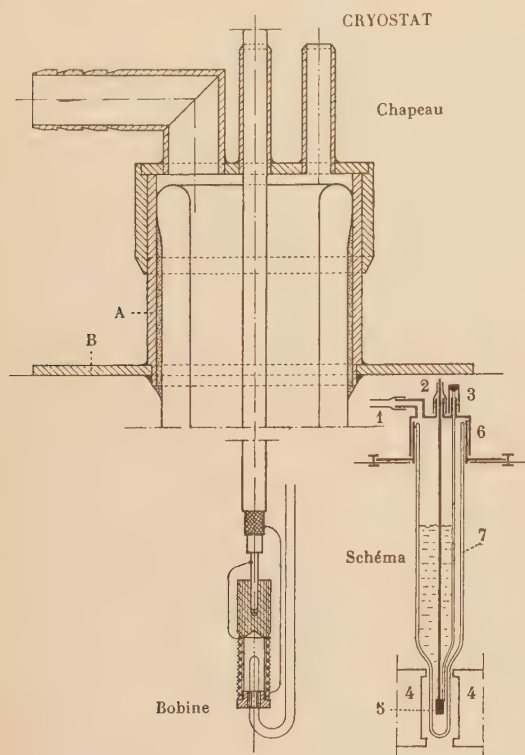


Fig. 35.

1, vers la pompe à vide; 2, coaxial connectant la bobine au pont; 3, passage du couple; 4, pièces polaires; 5, bobine; 6, chapeau; 7, vase de DEWAR.

dewar. Enfin, la troisième ouverture, qui permet le remplissage en liquide, est ordinairement fermée par un bouchon étanche, traversé par les deux fils du même couple cuivre-constantan que précédemment.

La mesure de température peut théoriquement se déduire de la mesure de pression, grâce à la courbe d'ébullition, bien connue, du liquide cryogénique. Cependant, en raison des irrégularités dans l'ébullition et des pertes de charge dans les canalisations, nous avons préféré utiliser un thermo-couple, pénétrant, comme précédemment, à l'intérieur de la bobine, au contact même du solide étudié. Pour les mesures sous vide, la température de référence est celle du même liquide cryogénique bouillant à la pression atmosphérique, ce qui permet une grande précision dans les lectures. La variation de température peut être ici aussi lente qu'on le désire, par réglage du pointeau.

La grande difficulté de ces mesures à température variable provient de l'extrême sensibilité de l'équilibre du pont à la température de la bobine de mesure — phénomène dû, avant tout, aux variations de résistance de l'enroulement. Il est nécessaire de retoucher

constamment les deux réglages de phase et d'amplitude. Les photographies doivent être faites au vol, chaque fois que le réglage atteint sa valeur optimum.

Une seconde difficulté, qui n'apparaît qu'avec le second cryostat, provient de l'ébullition du liquide cryogénique (en contact direct avec la bobine de mesure). Celle-ci provoque des vibrations qui se traduisent par une sorte de fluctuation très-gênante pour l'observation. Il serait nécessaire d'entourer la bobine d'un blindage et de faire le vide, dans celui-ci, pour éviter les condensations d'eau, de gaz carbonique et même d'air. Nous ne l'avons pas fait pour des raisons de simplicité et d'encombrement. On évite cet inconvénient pour l'azote, en opérant par réchauffement; on pompe jusqu'à l'obtention de la pression et de la température d'équilibre correspondant au point triple (pour l'azote, $p = 9,39$ cm Hg, $t = -210^\circ\text{C}$), puis on rétablit la pression atmosphérique; les trois phases de l'azote ne sont plus en équilibre, mais elles évoluent très-lentement, en raison des faibles échanges thermiques et de la mauvaise conductibilité du liquide. La température au niveau de la bobine met plus d'une heure à revenir à sa valeur d'équilibre $t = -196^\circ\text{C}$, et pendant ce temps l'ébullition cesse pratiquement.

Étude de la transition λ du chlorure d'ammonium à la température $t = -30,5^\circ\text{C}$.

Structure cristalline. — L'étude aux rayons X, faite par R. W. G. WYCKOFF ⁽¹⁾ et confirmée par de nombreux auteurs, montre que ClNH_4 a la structure du cube centré, type ClCs (fig. 36), avec le paramètre

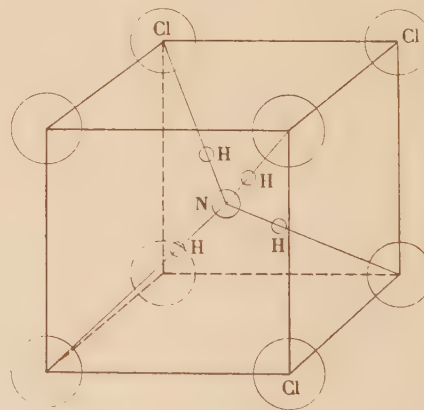


Fig. 36.

$a = 3,86 \text{ \AA}$. Une étude plus poussée révèle trois phases. La phase I existe au-dessus de $184,3^\circ\text{C}$; elle a la structure de ClNa , et nous ne l'étudierons pas ici. Les phases II et III, respectivement entre $184,3^\circ\text{C}$ et le point λ , et au-dessous du point λ , ont toutes les deux la structure ClCs . Elles ne diffèrent que par la

⁽¹⁾ R. W. G. WYCKOFF : *Amer. Journ. of Sc.*, 53, 1922, p. 177; *ibid.*, 54, 1922, p. 469.

disposition et les mouvements des protons dans l'ion NH_4 . L'analyse aux rayons X ne pouvant s'appliquer aux protons, il a été nécessaire de recourir à d'autres propriétés physiques de ce corps : étude de la constante diélectrique, par R. GUILLIEN ⁽¹⁾ et par E. BAUER ⁽²⁾; de la piézo-électricité, par A. HETTICH ⁽³⁾; de la dilatation, par P. DINICHERT ⁽⁴⁾; de la chaleur spécifique, par A. W. LAWSON ⁽⁵⁾; du spectre RAMAN, par L. COUTURE & J.-P. MATHIEU ⁽⁶⁾; du spectre infra-rouge, par R. POHLMAN ⁽⁷⁾, et par E. L. WAGNER & D. F. HORNIG ⁽⁸⁾; etc.

Les divers résultats expérimentaux ont donné lieu à un certain nombre d'hypothèses sur l'ion NH_4 dans les phases II et III. Il semble à peu près certain qu'on puisse admettre, à des températures nettement en-dessous du point λ , dans l'azote liquide par exemple, que les ions NH_4 ont la forme de tétraèdres réguliers, d'orientation bien déterminée, les protons se trouvant sur les directions N—Cl (fig. 36).

Les mouvements internes de l'ion NH_4 sont alors des librations ou des vibrations que nous supposons négligeables à cette température.

Lorsque la température croît, les mouvements s'amplifient et subissent, au point λ , une discontinuité sur laquelle existe un certain nombre d'hypothèses :

α) Pour PAULING ⁽⁹⁾, la transition correspond à l'apparition de rotation libre des ions NH_4 autour d'axes quelconques, donc, en moyenne, isotropes.

β) FRENKEL ⁽¹⁰⁾ préfère remplacer cette conception par la suivante : il n'y a jamais de rotation mais toujours des librations ; cependant, dans la phase II ($t^0 > t_\lambda$), ces librations se font autour d'axes quelconques. Cette hypothèse conduit à attribuer aux raies RAMAN de librations, un facteur de dépolarisation de $6/7$, comme dans les liquides, ce qui est contredit par l'expérience. Nous n'envisagerons donc pas cette solution.

γ) Une hypothèse un peu différente, due à MENZIES & MILLS ⁽¹¹⁾, a été reprise par WAGNER & HORNIG ⁽¹²⁾, qui nient toute rotation. La transition consiste en un passage de la position des tétraèdres tous parallèles (phase III) à des positions au hasard parallèles ou anti-parallèles (phase II) (fig. 37).

Ces auteurs expliquent ainsi les spectres infra-rouge de ClNH_4 , tant à la température ordinaire qu'à une température inférieure au point λ . Le désordre de la phase II est donc ici moins accentué que dans le modèle de FRENKEL.

δ) BAUER ⁽¹⁾ a supposé, pour expliquer les variations de la constante diélectrique, qu'au point λ

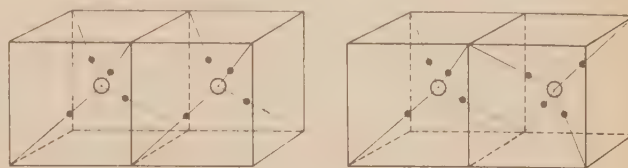


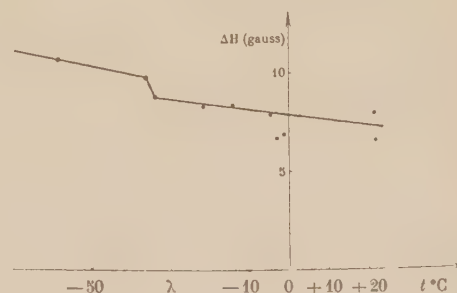
Fig. 37.

apparaît une rotation des ions NH_4 autour d'un de leur axe ternaire N—H—Cl. La symétrie de l'ion est alors du type C_3 . Les résultats obtenus à la température ordinaire, par COUTURE & MATHIEU ⁽²⁾, sont en accord avec ce mouvement et cette symétrie.

Nous avons étudié, à température variable, le comportement d'une poudre cristalline de chlorure d'ammonium et d'un monocristal taillé en sorte que les champs H_0 et H_1 soient suivant deux arêtes de la maille.

Étude expérimentale.

Les enregistrements photographiques des dérivées mathématiques des courbes d'absorption permettent, comme nous l'avons vu page 220, de mesurer la largeur de raie prise entre les deux points extrêmes des ordonnées, extrémités qui correspondent aux points d'inflexion des courbes d'absorption.

Fig. 38. — POUDRE CRISTALLINE DE ClNH_4 .

Les figures 38 et 39 montrent que la transition s'accompagne d'un changement net dans la largeur de la raie. L'inclinaison, sur l'horizontale, des deux courbes aux températures juste inférieures au point λ , traduit le fait que les mouvements qui subsistent à cet endroit (librations et vibrations) et qui causent une diminution de largeur, s'atténuent peu à peu vers les températures plus basses. Au voisinage de la température de l'azote liquide, la largeur de la raie ne dépend

(1) R. GUILLIEN : *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 208, 1939, p. 1561.

(2) E. BAUER : *Cahiers de Physique*, 21, 1943, p. 7.

(3) A. HETTICH : *Zeits. Phys. Chem.*, 168, 1934, p. 353.

(4) P. DINICHERT : *Helv. Phys. Acta*, 15, 1939, p. 462.

(5) A. W. LAWSON : *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 417.

(6) L. COUTURE & J.-P. MATHIEU : *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 226, 1948, p. 1261 ; *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 28, 1948, p. 401.

(7) R. POHLMAN : *Zeits. für Phys.*, 79, 1932, p. 394.

(8) E. L. WAGNER & D. F. HORNIG : *Rev. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 296.

(9) L. PAULING : *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 430.

(10) J. FRENKEL : *Acta Phys. Chem. U. R. S. S.*, 3, 1935, p. 23.

(11) A. C. MENZIES & H. R. MILLS : *Proc. Roy. Soc.*, 148 A, 1935, p. 407.

(12) Cf., note 8, ci-dessus.

(1) Cf., note 2, ci-contre.

(2) Cf., note 6, ci-contre.

pratiquement plus de la température. Chacune des photographies précédentes est agrandie et traduite par une courbe dont chaque point représente la moyenne des ordonnées extrêmes du noircissement à l'abscisse correspondante. Ainsi la photographie de la figure 40 donne la courbe de la figure 41.

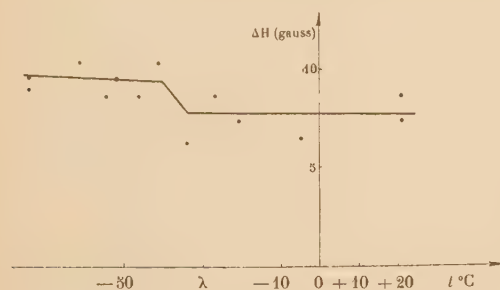


Fig. 39. — MONOCRISTAL DE CINH₄.

Cette courbe représente la dérivée de la courbe d'absorption; une intégration graphique donne cette dernière (fig. 42).

Tableau 1

ΔH_2^2 (gauss ²)	$t = -196^\circ \text{C}$	$t = -60^\circ \text{C}$	$t = 20^\circ \text{C}$
Monocrystal (1)	35	29	12
Poudre cristalline	51	33	17,5

(1) Ce monocrystal nous a été obligeamment fourni par J.-P. MATHIEU, qui nous a suggéré cette étude et l'a suivie avec intérêt.

Pour calculer le second moment, il est commode de représenter l'absorption par une fonction mathématique simple. On constate que l'absorption de CINH₄

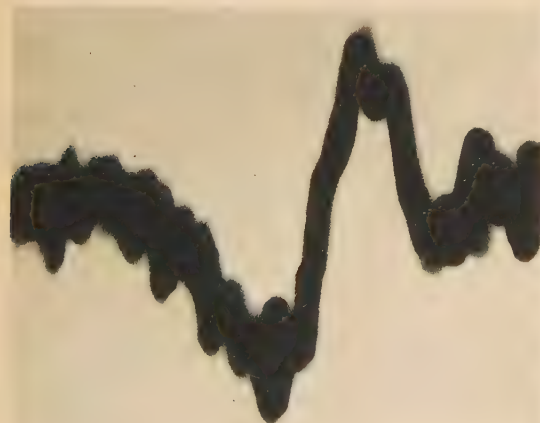


Fig. 40. — DÉRIVÉE DE LA COURBE D'ABSORPTION DE LA POUDRE CRISTALLINE DE CINH₄ A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE.

est particulièrement bien traduite par une courbe de GAUSS; ainsi, sur la figure 43, la courbe représente la fonction de GAUSS, et les points, les résultats de l'intégration.

Ces résultats sont indiqués dans le Tableau 1.

Des mesures similaires ont été faites, à la même époque que les nôtres, à Harvard, par GUTOWSKY & alii (1). Cependant ces auteurs se sont bornés au cas particulier de CINH₄ en poudre cristalline et à basse

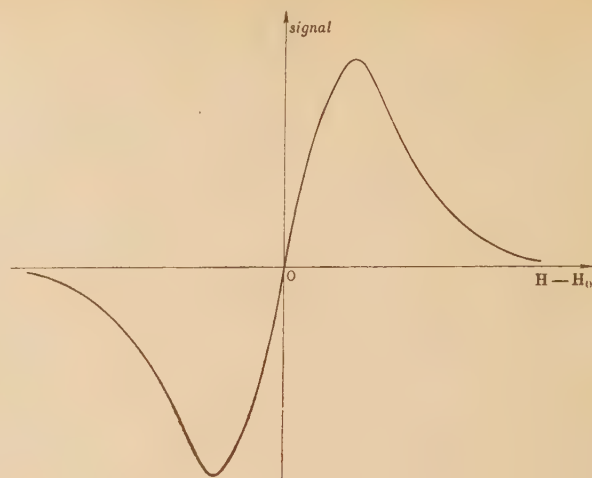


Fig. 41. — COURBE TRADUISANT LA PHOTOGRAPHIE DE LA FIGURE 40.

température (90° K). Dans ce cas particulier ils ont obtenu $\Delta H_2^2 = 57$ gauss², valeur qui doit être comparée à la nôtre : $\Delta H_2^2 = 51$ gauss².

Calcul théorique des seconds moments pour le modèle rigide.

1) **Poudre cristalline.** — Le calcul utilise la formule (III-8) qui comprend deux termes : l'un correspondant aux actions des protons sur eux-mêmes, et l'autre aux actions des autres noyaux de la maille possédant un spin. En fait, nous diviserons encore chaque terme en deux, et nous aurons

$$\Delta H_2^2 = (\Delta H_2^2)_{\text{H-H}} + (\Delta H_2^2)_{\text{H-H}'} + (\Delta H_2^2)_{\text{N-H}} + (\Delta H_2^2)_{\text{Cl-H}}$$

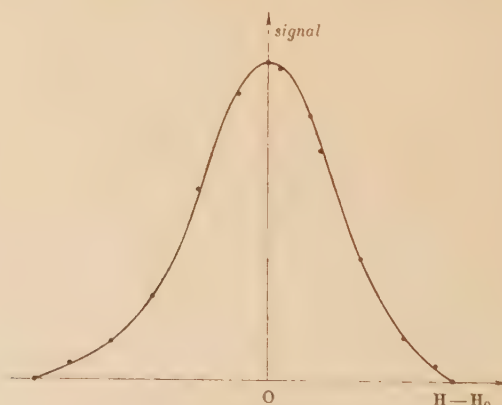


Fig. 42. — COURBE INTÉGRALE DE LA COURBE DE LA FIGURE 41.

[(ΔH_2^2)_{H-H} étant relatif aux interactions protons-protons dans un même ion; (ΔH_2^2)_{H-H'} étant relatif aux interactions entre protons d'ions différents].

(1) H. S. GUTOWSKY, G. B. KISTIAKOWSKY, G. E. PAKE & E. M. PURCELL: Journ. of. Chem. Phys., 17, 1949, p. 972.

Rappelons que le noyau N a un spin $i = 1$, et un rapport gyromagnétique $\gamma = 0,78 \cdot 10^4$. De même pour le noyau Cl_{35} : $i = 5/2$, $\gamma = 0,262 \cdot 10^4$.

Calcul de $(\Delta H_2^2)_{\text{H-H}}$. — C'est le terme de beaucoup le plus important. En effet les protons H' sont beaucoup plus loin et la distance est à l'exposant 6. Les noyaux Cl et N ont aussi une contribution bien plus faible,

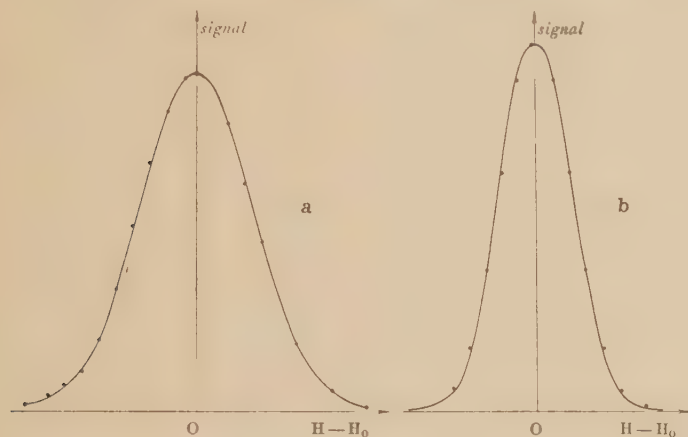


Fig. 43. — a) MONOCRISTAL DE ClNH_4 , $t = -60^\circ \text{C}$.
b) MONOCRISTAL DE ClNH_4 , $t = 20^\circ \text{C}$.

malgré la proximité de N, en raison de leur faible rapport gyromagnétique et du facteur $4/15$ au lieu de $6/5$ intervenant dans la formule (III-8).

Le calcul de ce terme dépend uniquement de la distance H—H ou, si l'on préfère, de la longueur de la liaison N—H = b (H—H = $b\sqrt{8/3}$ si le tétraèdre est régulier avec N au centre). PAULING donne N—H = $1,0 \text{ \AA}$; NAGAMIYA ⁽¹⁾ suggère N—H = $1,13 \text{ \AA}$, valeur en accord avec les résultats de WAGNER & HORNIG; enfin GUTOWSKY & alii ⁽²⁾, d'après la résonance magnétique de la poudre à basse température, ont trouvé N—H = $1,025 \text{ \AA}$. Nous utiliserons cette valeur pour le calcul de

$$(\Delta H_2^2)_{\text{H-H}} = \frac{6}{5} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j < k} r_{jk}^{-6}.$$

En remarquant que l'ion contient $N = 4$ protons qui sont réunis par les six côtés d'un tétraèdre :

$$\left[\sum_{j < k} r_{jk}^{-6} = 6 r_{jk}^{-6} \right],$$

on trouve

$$(\Delta H_2^2)_{\text{H-H}} = 48,3 \text{ gauss}^2.$$

Le calcul de $(\Delta_2^2)_{\text{H-H'}}$ est assez délicat.

Nous envisagerons deux possibilités.

a) Tous les ions NH_4 sont en position parallèle (fig. 37). Représentons deux mailles contiguës en projection sur un plan (fig. 44a); un ion se déduit

de l'autre par translation de $a = 3,86 \text{ \AA}$. Le proton 1 aura pour voisin un proton 1' à la distance a , 2 protons 3' et 4' à une distance inférieure à a , et le dernier 2' à une distance supérieure à a . Il en sera de même pour le proton 2. Pour les protons 3 et 4, la distance minimum aux protons H' sera égale à $1-2' > a$.

On trouve, comme distance,

$$1-3' = 2,94 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 1-2' = 4,2 \text{ \AA}.$$

Il y a quatre r_{jk} de chaque type, et l'on doit considérer les 6 mailles voisines, soit, au total,

$$(\Delta H_2^2)_{\text{H-H'}} = 4,2 \text{ gauss}^2.$$

b) Les ions NH_4 peuvent être, soit en position parallèle, soit en position anti-parallèle. Si nous considérons deux mailles anti-parallèles en projection (fig. 44b), dans ces conditions le proton 1 est plus près de 3' mais plus loin de 4'. On a deux interactions avec $r = 3,7 \text{ \AA}$ et deux avec $r = 3,15 \text{ \AA}$, les huit du type 4—4' ou 4—3' sont sensiblement égales à $r = 4 \text{ \AA}$. Au total on aurait, si toutes les mailles étaient anti-parallèles, $(\Delta H_2^2)_{\text{H-H'}} = 4,6 \text{ gauss}^2$. S'il y a égale probabilité des deux positions, on a, en moyenne,

$$(\Delta H_2^2)_{\text{H-H'}} = 4,4 \text{ gauss}^2.$$

Nous constatons que les deux valeurs découlant des hypothèses a et b sont très-voisines.

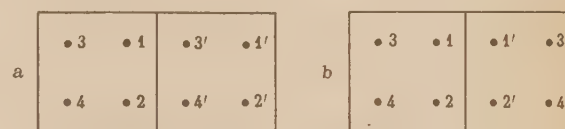


Fig. 44.

Le calcul de $(\Delta H_2^2)_{\text{N-H}}$ est simple, car il n'implique qu'un seul ion. On a, aisément,

$$(\Delta H_2^2)_{\text{N-H}} = 1,8 \text{ gauss}^2.$$

Enfin celui de l'interaction H—Cl donne la valeur, encore plus faible,

$$(\Delta H_2^2)_{\text{H-Cl}} \neq 0,1 \text{ gauss}^2.$$

On a donc, au total, pour la poudre cristalline, avec modèle rigide,

$$\Delta H_2^2 = 54,4 \text{ gauss}^2.$$

Remarque. — Nous avons négligé l'élargissement perturbateur causé par l'inhomogénéité du champ; sa contribution serait sensiblement égale au second moment de la courbe d'absorption de l'eau pure dans le même électro-aimant, puisque la largeur naturelle de cette courbe est complètement masquée par l'inhomogénéité. Une telle courbe a un second moment, d'environ $0,04 \text{ gauss}^2$, parfaitement insignifiant comparé à ceux qui nous intéressent.

⁽¹⁾ T. NAGAMIYA : *Phys. Math. Soc. Japan*, 24, 1942, p. 137.

⁽²⁾ Cf., note 1, p. 34.

2) **Cas du monocristal.** — La formule (III-7) fait intervenir l'angle de chaque rayon vecteur avec le champ H_0 . Nous allons calculer, dans chaque cas, la fonction $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$.

Interactions H—H. — On voit aisément que, sur les six côtés du tétraèdre, deux sont perpendiculaires à H_0 et quatre le sont à $\pi/4$:

$$(\Delta H_2^2)_{H-H} = 31 \text{ gauss}^2.$$

Interactions H—H'. — Le calcul exact des angles est très-complicé. Comme il s'agit cependant d'un terme plus petit que H—H, on admettra que tous

Tableau 2

		SECOND MOMENT CALCULÉ			SECOND MOMENT MESURÉ
		$(\Delta H_2^2)_{H-H}$	$(\Delta H_2^2)_{H-H'}$	ΔH_2^2 total	
$t^* < t_\lambda^*$	monocristal .	31	10,8	41,8	35
	poudre	48,3	4,2	54,4	51
$t^* > t_\lambda^*$	monocristal .	0	10	10	12
	poudre	12	4	16	17,5

les vecteurs joignant un proton H à un proton de la maille voisine, sont sensiblement parallèles à la direction de la translation transformant une maille en une autre. Dans ces conditions, sur les six mailles entourant la maille initiale, deux s'en déduisent par translation parallèle à H_0 ($\theta_{jk} = 0$) et quatre par une translation perpendiculaire à H_0 ($\theta_{jk} = \pi/2$).

Le rapport des interactions H—H', pour le cristal et la poudre, est donc $5/2$; d'où

$$(\Delta H_2^2)_{H-H'} = 10,8 \text{ gauss}^2.$$

Interactions N—H. — Tous les angles NH avec le champ H_0 sont les mêmes et tels que $\text{tg } \theta = \sqrt{2}$ ou encore $3 \cos^2 \theta = 1$. L'interaction N—H s'annule donc complètement :

$$(\Delta H_2^2)_{N-H} = 0.$$

Quant aux interactions Cl—H, dont le calcul serait difficile et la valeur très-petite, nous les négligerons.

Au total on a, pour le monocristal, modèle rigide,

$$\Delta H_2^2 = 41,8 \text{ gauss}^2.$$

Variation du second moment,
lors du passage au point de transition.

Si la phase II ($t^* > t_\lambda^*$) se caractérise par un mouvement de l'ion NH_4 , il sera nécessaire d'évaluer de nouveau les termes $(\Delta H_2^2)_{H-H}$ d'après les équations du type (III-9) et (III-10). En ce qui concerne les termes

$(\Delta H_2^2)_{H-H'}$, nous admettrons que l'existence de mouvement de l'ion NH_4 modifie assez peu les distances moyennes H—H', et que les angles r_{jk} avec le champ H_0 restent voisins de 0 et $\pi/2$. Dans ces conditions, ces termes ne subissent qu'une très-faible discontinuité lors du passage au point λ .

Dans le cas de l'hypothèse de PAULING (cas α), la supposition d'une rotation isotrope conduit à faire la moyenne de $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$, de la même manière que pour une poudre cristalline. Le $(\Delta H_2^2)_{H-H}$ du monocristal en phase II doit être le même que celui de la poudre en phase III. Comme l'interaction H—H' est plus grande dans le cas d'un monocristal que dans le cas de la poudre, on arrive à la conclusion suivante :

$$\Delta H_2^2 (\text{mono-cristal}, t > t_\lambda) > \Delta H_2^2 (\text{poudre}, t < t_\lambda),$$

résultat en contradiction formelle avec les résultats expérimentaux du Tableau 1.

L'hypothèse de WAGNER & HORNIG (cas γ) suppose que la transition consiste en un passage de mailles toutes parallèles à des mailles ayant une position parallèle ou anti-parallèle également probable, mais nie toute discontinuité de mouvement. Dans ces conditions, le terme $(\Delta H_2^2)_{H-H}$ reste le même ;

seul varie $(\Delta H_2^2)_{H-H'}$, mais d'une quantité très-petite, comme nous l'avons vue plus haut. On devrait donc avoir, pour le monocristal comme pour la poudre,

$$\Delta H_2^2 (t^* > t_\lambda^*) \neq \Delta H_2^2 (t^* < t_\lambda^*),$$

résultat également en contradiction totale avec l'expérience.

L'hypothèse de BAUER (cas δ) donne lieu à des calculs plus compliqués. La rotation autour d'un axe ternaire N—H, exige l'application des formules que nous avons calculées au début de ce chapitre. Ces calculs ne sont valables que pour les interactions concernant deux noyaux tels que la droite qui les joint tourne autour de l'axe de rotation : c'est le cas des interactions H—H et N—H. Dans le cas du monocristal, la moyenne fait apparaître en facteur le terme $(3 \cos^2 \omega - 1)^2$, ω étant l'angle du champ H_0 et de l'axe de rotation [formule (III-9)]. Ici tous les axes ternaires possibles font le même angle avec H_0 , tel que $\text{tg } \omega = \sqrt{2}$; si bien que le facteur $3 \cos^2 \omega - 1$ est nul. Les seules interactions notables restantes sont du type H—H' et ont sensiblement la même valeur qu'à basse température, soit

$$(\Delta H_2^2)_{H-H'} = \Delta H_2^2 \neq 10 \text{ gauss}^2.$$

Dans le cas de la poudre, la moyenne de $(3 \cos^2 \omega - 1)^2$ est prise sur une sphère et n'est pas nulle (III-10). On a

$$(\Delta H_2^2)_{H-H} = 12 \text{ gauss}^2.$$

Le Tableau 2 permet de confronter la théorie et les résultats expérimentaux.

Cette dernière hypothèse rend donc très-bien compte des variations qualitatives dues à la transition, et cela indépendamment de toute hypothèse faite sur la valeur exacte de la distance N—H. L'existence supplémentaire d'un bon accord quantitatif indique que la valeur N—H = 1,025 Å, donnée par GUTOWSKY & alii, est pleinement justifiée par nos expériences.

L'hypothèse de BAUER est ainsi, en résumé, la seule qui puisse rendre compte des phénomènes de résonance nucléaire observés.

Étude de la transition λ du fluorure d'ammonium à la température $t = 230,7$ K.

Nous avons fait une étude similaire à la précédente sur le fluorure d'ammonium, HF, NH_4F . Cependant, l'interprétation des seconds moments expérimentaux est rendue plus délicate par la présence de deux ions contenant des protons H^+ et NH_4^+ . De même les renseignements cristallographiques [ZACHARIASEN ⁽¹⁾] ou autres, sont bien peu nombreux. Dans ces conditions, il était hasardeux de tenter une théorie de la transition λ , et nous nous sommes borné à étudier expérimentalement la variation de la largeur de la courbe en fonction de la température. Cette variation est représentée sur la figure 45.

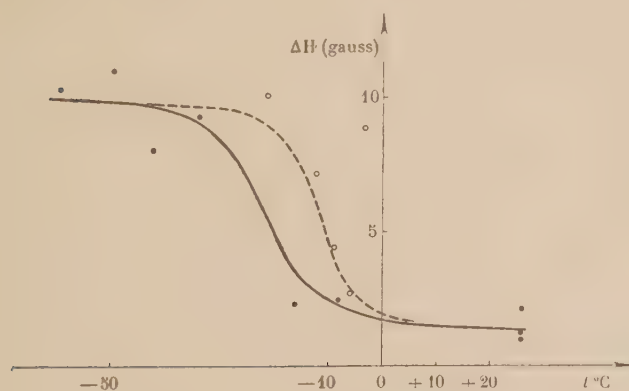


Fig. 45.

● refroidissement; ○ réchauffement.

Nous constatons deux phénomènes remarquables.

1) La discontinuité est considérablement plus importante que celle du ClNH_4 ; la largeur, à basse température, est légèrement plus grande, mais surtout elle est beaucoup plus petite à la température ambiante.

On a, approximativement,

$$\Delta H_2^2 = 25 \text{ gauss}^2 \text{ à } -50^\circ,$$

$$\Delta H_2^2 = 0,8 \text{ gauss}^2 \text{ à } +25^\circ.$$

2) La courbe de refroidissement et celle de réchauffement sont loin de se superposer; il y a une hystérésis de température. Ce phénomène, signalé pour plusieurs autres cristaux, fait sans doute intervenir une interaction entre domaines élémentaires permettant d'amorcer la transformation λ . Aucune explication détaillée de ce phénomène n'a encore été donnée.

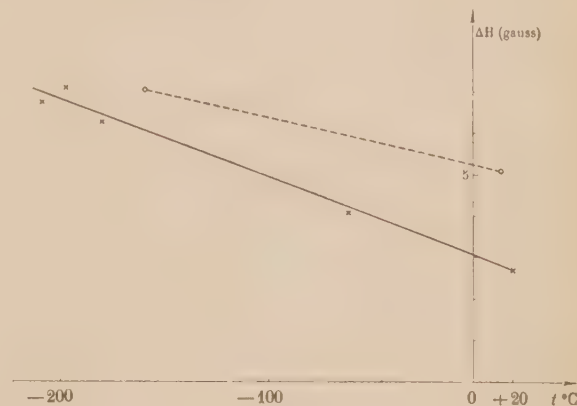


Fig. 46.

— résultats de l'auteur; ---- résultats de R. NEWMAN.

Nous n'avons pas observé ce dernier phénomène sur le chlorure d'ammonium pour lequel nous n'avons fait des mesures que par refroidissement. Nous ne pouvons donc rien affirmer sur son existence dans ce corps.

Étude du phosphate diacide d'ammonium.

A la température ordinaire, le phosphate diacide d'ammonium cristallise dans le système quadratique. Il possède une transition du premier ordre à -120° , transition qui s'accompagne d'un changement de système cristallin et d'un éclatement du cristal. Il doit également posséder un point λ entre -196° et -200°C .

Ici encore, en raison de la complexité du calcul et de son interprétation, nous nous sommes borné à étudier les variations de la largeur de la courbe d'absorption en fonction de la température. Nous avons opéré sur un monocristal ⁽¹⁾, soigneusement poli pour s'ajuster dans une des bobines de stéatite décrites plus haut, de telle sorte que son axe soit parallèle à celui de la bobine et que les fragments soient maintenus en place après la brisure à -120° .

Ces mesures ont été faites au même moment par R. NEWMAN ⁽²⁾. Nous avons, sur la figure 46, porté nos résultats et ceux de cet auteur.

Nous remarquons ici que, contrairement aux deux cas précédents, la raie ne subit pas de discontinuité appréciable, même au moment de la transition de

⁽¹⁾ Nous remercions J. CHAPPELLE, qui nous a aimablement fourni ce cristal et nous a initié aux problèmes cristallographiques.

⁽²⁾ R. NEWMAN: *Journ. of Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 669.

⁽¹⁾ W. ZACHARIASEN: *Zeits. für Phys. Chem.*, 127, 1927, p. 218.

premier ordre. Les modifications cristallines qui se produisent à ce moment ne doivent pas affecter les interactions protons-protons; ce qui peut se comprendre en admettant que les divers ions contenant des protons : ions HN_4^+ et H^+ , sont assez éloignés les uns des autres, en raison des noyaux P et O, et ne s'influencent mutuellement que faiblement. Cela est encore accru par le fait que le noyau O n'a pas de spin.

Au contraire, l'interaction *spin-milieu* doit varier brutalement à la transition. On observe bien, en effet, une variation du temps de relaxation T_1 .

Nous devons également souligner la différence systématique entre nos mesures et celles de R. NEWMAN, différence particulièrement frappante sur la figure 46.

Les courbes d'absorption de R. NEWMAN sont plus larges que les nôtres. L'explication de cette diver-

gence réside probablement dans la manière d'obtenir le monocristal étudié. Notre échantillon a été préparé par J. CHAPELLE, en amorçant la cristallisation avec du borax, tandis que la méthode généralement employée aux U. S. A. utilise des ions Fe^{+++} . Or nous savons que ces ions paramagnétiques, même en très-faible quantité, accroissent, de façon notable, la largeur des raies; d'où les chiffres légèrement trop forts des Américains.

Cet exemple particulièrement net, de l'influence des ions paramagnétiques dans les cristaux, suggère une étude systématique que nous espérons entreprendre. Il indique également les limites de la méthode de la résonance nucléaire dans la détermination des distances internucléaires, car la moindre trace d'impuretés paramagnétiques risque de perturber singulièrement les résultats.

IV. — CONCLUSIONS.

Cette étude est l'origine d'une série de travaux entrepris au laboratoire de Physique de l'École normale supérieure, sur la résonance paramagnétique nucléaire.

Elle représente au premier chef la réalisation d'une expérience délicate effectuée alors que l'étude de la résonance nucléaire était encore à ses débuts et qu'aucun document détaillé concernant l'appareillage n'était publié.

Nous avons, ensuite, mis au point et comparé les sensibilités et les limites d'utilisation des procédés proposés par les différents chercheurs étrangers, et avons apporté quelques améliorations et proposé une nouvelle méthode entièrement originale.

L'utilisation simultanée de différentes méthodes nous a permis de grouper celles-ci en deux classes très-différentes au point de vue théorique : celles qui mesurent directement les susceptibilités χ' et χ'' , et celles qui donnent le produit χH , de la susceptibilité par la grandeur du champ magnétique H.-F.

Dès le début de ce travail, nous avons étudié les différents paramètres : intensité, largeur, temps de relaxation afférent à de nombreuses combinaisons du proton et du noyau de fluor telles que solutions d'ions paramagnétiques dans l'eau, acide fluorhydrique, benzène, fluorobenzène et fluorotoluène, cristaux de fluorure d'ammonium et de chlorure d'ammonium, hydrures métalliques, etc.

Nous avons aussi étudié un régime transitoire intéressant, mis en évidence au cours de l'étude des solutions paramagnétiques.

Enfin nous avons réalisé une installation permettant de faire varier de façon continue la température et d'étudier les points de transition de certains cristaux au voisinage de la température de la glace et au voisinage de celles de l'azote et de l'hydrogène liquide.

Je tiens à remercier, ici, le professeur Y. ROCARD, Directeur du laboratoire de Physique de l'École normale supérieure, qui, en rendant après la guerre toute son activité à ce laboratoire, et en assurant sa marche avec des moyens puissants, m'a donné la possibilité de faire des expériences difficiles pour lesquelles un important et coûteux matériel était nécessaire.

Toute cette étude a été poursuivie sous la direction du professeur P. GRIVET qui, le premier, m'a signalé l'intérêt de la résonance magnétique nucléaire, et n'a cessé de me prodiguer ses conseils. Bien des expériences décrites ici ont été faites en sa présence et avec son aide. Je lui exprime ici ma gratitude.

Je tiens enfin à remercier mes collaborateurs, R. GABILLARD et M. BUYLE-BODIN qui ont montré une initiative et un esprit d'invention particuliers en ce domaine, ainsi que tous les membres de l'équipe de la résonance nucléaire, pour leur aide précieuse dans l'exploration de ce vaste domaine expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

1) ARTICLES GÉNÉRAUX.

- LANGEVIN (P.) : Magnétisme et théorie des électrons (*Ann. Chem. et Phys.*, 8^e série, 1905, pp. 5-70).
- DEBYE (P.) : *Molécules polaires* (Dover Publications, New York, 1945).
- LENZ (W.) : Étude des phénomènes magnétiques dans les solides (*Phys. Zeits.*, 21, 1920, p. 613).
- TOLANSKI : *Spectres de structure hyperfine et spin nucléaire* (Methuen and Co, London, 1946).
- Congrès international de Strasbourg sur le magnétisme (mai 1939) (*Collection scientifique*, Paris, 1940).
- GORTER (C. J.) & KRONIG (R. DE L.) : Théorie de l'absorption et de la dispersion dans les milieux paramagnétiques et diélectriques (*Physica*, 3, 1936, p. 1009).
- GORTER (C. J.) : Dispersion et absorption paramagnétique (*Zeits. tech. Phys.*, 19, 1938, p. 501; *Phys. Zeits.*, 39, 1938, p. 800).
- KRONIG (R. DE L.) : Sur la théorie de relaxation (*Zeits. Tech. Phys.*, 19, 1938, p. 509; *Phys. Zeits.*, 39, 1938, p. 823).
- GORTER (C. J.) : *Relaxation paramagnétique* (Elsevier Publishing Company, London, 1947).
- VAN VLECK (J. H.) : Théorie du magnétisme (*Ann. Inst. H. POINCARÉ*, 10, 1947, p. 57-187).
- BLOCH (F.) : Induction nucléaire (*Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460).
- BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) & POUND (R. V.) : Effets de relaxation dans la résonance magnétique nucléaire (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679).
- NORDHEIM (N. W.) : Sur les spins, les moments et les liaisons dans les noyaux (*Phys. Rev.*, 73, 1949, p. 1894).
- MACK (J. E.) : Table des moments nucléaires (*Rev. of. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 64).
- SOUTIF (M.) : *Journ. de Phys.*, t. X, 1949, série VIII, p. 61-D.

2) MÉTHODES DES JETS ATOMIQUES.

- BURT (G.) & RABI (I. I.) : Mesure de spin nucléaire (*Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2082).
- RABI (I. I.) : Le spin nucléaire du Cs par la méthode des jets moléculaires (*Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 864).
- ESTERMANN (I.), SIMPSON (O. C.) & STERN (O.) : Le moment magnétique du proton (*Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 535).
- FRISCH (O.) & STERN (O.) : Sur la déviation magnétique de l'hydrogène et le moment magnétique des protons (*Zeits. Phys.*, 83, 1933, p. 4).
- ESTERMANN (I.) & STERN (O.) : Sur la déviation magnétique de l'hydrogène et le moment magnétique des protons (*Zeits. Phys.*, 83, 1933, p. 17).
- RABI (I. I.), KELLOGG (J. M. B.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le moment magnétique du proton (*Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 157).
- RABI (I. I.), KELLOGG (J. M. B.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le moment magnétique du deutérium (*Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 163).
- RABI (I. I.) & COHEN (V. W.) : Mesure de spins nucléaires par la méthode des jets atomiques. Le spin nucléaire de Na (*Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 707).
- BURT (G.) & RABI (I. I.) : Sur l'interprétation des valeurs actuelles des moments nucléaires (*Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 230).
- MILLMAN (S.), FOX (M.) & RABI (I. I.) : Sur le spin nucléaire et le moment magnétique de ⁴K et ⁷Li (*Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 801).
- RABI (I. I.) : Spins nucléaires dans les mélanges d'isotopes (*Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 334).
- RABI (I. I.) : Détermination du signe des moments magnétiques nucléaires par la méthode des jets atomiques (*Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 338).

- MILLMAN (S.) & ZACHARIAS (J. R.) : Les signes des moments magnétiques nucléaires de ⁷Li, ⁸⁵Rb, ⁸⁷Rb et ¹³³Cs (*Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 1049).
- KELLOGG (J. M. B.), RABI (I. I.) & ZACHARIAS (J. R.) : Les propriétés gyromagnétiques des hydrogènes (*Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 472).
- TORREY (H. L.) : Le signe du moment magnétique du noyau ²⁹K (*Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 501).
- MILLMAN (S.), RABI (I. I.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le moment nucléaire de ¹¹⁵In (*Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 384).
- RABI (I. I.), MILLMAN (S.), KUSCH (P.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le moment magnétique de ⁶Li, ⁷Li et ¹⁹F (*Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 526).
- KELLOGG (J. M. B.), RABI (I. I.), RAMSEY (N. F.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le moment magnétique du proton et du deutérium (*Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 728).
- KELLOGG (J. M. B.), RABI (I. I.), RAMSEY (N. F.) & ZACHARIAS (J. R.) : Le spectre radio des molécules HD et ²D dans un champ magnétique (*Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 677).
- MILLMAN (S.) & KUSCH (P.) : Sur la mesure précise des moments magnétiques par la méthode de résonance des jets atomiques (*Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 91).
- KELLOGG (J. M. B.) & MILLMAN (S.) : La méthode de résonance des jets moléculaires. Le spectre aux fréquences radio des atomes et molécules (*Rev. Mod. Phys.*, 18, 1946, p. 323).
- BRODY (S. B.), NIERENBERG (W. A.), RAMSEY (N. F.) : Moments nucléaires des isotopes du Br (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 258).
- KUSCH (P.), FOLEY (H. M.) : Le moment magnétique de l'électron (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 250).
- KUSCH (P.) : Sur le moment quadripolaire électrique du ⁶Li (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 887).
- TAUB (H.) & KUSCH (P.) : Le moment magnétique du proton (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1481).
- KUSCH (P.) : Signe du moment électrique quadripolaire du ⁷Li (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 138).
- KUSCH (P.), MANN (A. M.) : Mesure précise des rapports gyromagnétiques relatifs des ⁷Li et ⁶Li (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 707).
- NAGLE (D. E.) : Spin et moment magnétique nucléaire des ¹³³Cs et ¹³⁷Cs (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 847).
- RAMSEY (N. F.) : Nouvelle méthode de résonance des jets moléculaires (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 996).
- DAVIS (L.), DARRAGH (J.), NAGLE (D. E.) & ZACHARIAS (J. R.) : Expérience de résonance par jets atomiques avec les éléments radioactifs ²³Na, ⁴⁰K, ¹³⁵Cs, ¹³⁷Cs (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1068).
- DAVIS (L.), FELDT (B. T.), ZABEL (C. W.) & ZACHARIAS (J. R.) : Structure hyperfine et moment nucléaire des isotopes stables du chlore (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1076).
- HIN LEW : Structure hyperfine de l'état ²P_{3/2} de ²⁷Al (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1086).
- KUSCH (P.) : Moments magnétiques nucléaires des isotopes de Ga (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 615).

3) DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.

- GORTER (C. J.) & BROER (L. J. F.) : Résultats négatifs de l'observation de la résonance magnétique nucléaire dans les solides (*Physica*, 9, 1942, p. 591).
- BLOCH (F.), HANSEN (W. W.) & PACKARD (M.) : Expériences d'induction nucléaire (*Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 474).
- PURCELL (E. M.), TORREY (A. C.) & POUND (R. V.) : Absorption par résonance de moments magnétiques nucléaires dans un solide (*Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 37).

PURCELL (E. M.), TORREY (A. C.) & POUND (R. V.) : Théorie et mesure de l'absorption de résonance par les moments nucléaires dans les solides (*Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 680).

BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) & POUND (R. V.) : Effets de relaxation dans la résonance magnétique nucléaire (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679).

ROBERTS (A.) : Deux nouvelles méthodes pour détecter la résonance nucléaire (*Rev. Sc. Instr.*, 18, 1947, p. 845).

ZIMMERMAN (J. R.) & WILLIAMS (D.) : Une méthode de mesure des moments magnétiques nucléaires (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 94).

POUND (R. V.) : Un spectromètre pour la détection de l'absorption magnétique nucléaire (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 527).

GRIVET (P.) & SOUTIF (M.) : Observation de la résonance magnétique nucléaire sur un récepteur à super-réaction (*C. R. Ac. Sc.*, Paris, 228, 1949, p. 1852).

GRIVET (P.), SOUTIF (M.) & BUYLE (M.) : Un pont à haute-fréquence pour l'observation de la résonance magnétique nucléaire (*C. R. Ac. Sc.*, Paris, 229, 1949, p. 113).

GRIVET (P.), SOUTIF (M.) & GABILLARD (R.) : Étude de la dispersion et de l'absorption nucléaire par la méthode autodyne (*C. R. Ac. Sc.*, Paris, 229, 1949, p. 27).

GABILLARD (R.) & SOUTIF (M.) : Emploi d'un montage auto-oscillateur pour l'étude de la résonance nucléaire (*C. R. Ac. Sc.*, Paris, 230, 1950, p. 1754).

PACKARD (M. E.) : Un régulateur de champ magnétique utilisant la résonance nucléaire (*Rev. Sc. Instr.*, 19, 1948, p. 435).

BROWN (R. M.) & PURCELL (E. M.) : Résonance magnétique nucléaire dans des champs faibles (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1262).

BROWN (R. M.) : Résonance magnétique nucléaire dans les champs faibles (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 530).

HOPKINS (N. J.) : Appareil de mesure de champ magnétique utilisant le moment magnétique du proton (*Rev. Sc. Instr.*, 20, 1949, p. 401).

4) MESURES DE RAPPORTS GYROMAGNÉTIQUES.

a) Méthode d'induction nucléaire.

BLOCH (F.), GRAVES (A. C.), PACKARD (M.) & SPENCE (R. W.) : Spin et moment magnétique du tritium (*Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 373).

BLOCH (F.), GRAVES (A. C.), PACKARD (M.) & SPENCE (R. W.) : Moments relatifs des ^1H et ^2H (*Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 551).

ANDERSON (H. L.) & NOVICK (A.) : Moment magnétique du tritium (*Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 372).

ARNOLD (W. R.) & ROBERTS (A.) : Le moment magnétique du neutron et du deutéron (*Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 878).

BLOCH (F.), LEVINTHAL (E. C.) & PACKARD (M. E.) : Moments nucléaires relatifs des ^1H et ^2H (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1125).

BLOCH (F.), NICODEMUS (D.) & STAUB (H. H.) : Détermination du moment magnétique du neutron en fonction de celui du proton (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1025).

ROGERS (E. H.) & STAUB (H. H.) : Le signe du moment magnétique du neutron et du proton (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 980).

PROCTOR (W. G.) : Moment magnétique du ^{202}Te (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 522).

ANDERSON (D. A.) : Moment magnétique du ^{11}B (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 434).

PROCTOR (W. G.) : Moment magnétique des ^{117}Sn , ^{119}Sn , et du ^{207}Pb (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 684).

PROCTOR (W. G.) & YU (F. C.) : Moment magnétique de ^{115}Sn , des ^{114}Cd , ^{116}Cd , du ^{195}Pt et du ^{200}Hg (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1728).

PROCTOR (W. G.) : Moment magnétique des ^{203}Tl , ^{205}Tl , des ^{115}Sn , ^{117}Sn , des ^{114}Cd , ^{116}Cd , et du ^{207}Pb (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 35).

KOLSKY (H. G.), PHIPPS (T. E.), RAMSEY (N. F.), SILSBEE (H. B.) : Spectre H.-F. de ^2H dans un champ magnétique (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 883).

RAMSEY (N. F.) : Moment magnétique nucléaire du ^{45}Sc (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1010).

PROCTOR (W. G.) & YU (F. C.) : Moment magnétique du ^{55}Mn , du ^{59}Co , du ^{57}Cl , des ^{15}N , ^{14}N (*Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 717).

BENE (G. J.), DENIS (P. M.), EXTERMANN (R. C.) : Moment magnétique nucléaire des isotopes du Ga (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 66).

LEVINTHAL (E. C.) : Moment nucléaire relatif des ^1H , ^2H (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 204).

PROCTOR (W. G.) & YU (F. C.) : Moment magnétique du ^{133}Xe , du ^{209}Bi , du ^{45}Sc , et des ^{121}Sb , ^{123}Sb (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 471).

b) Méthode du récepteur à super-réaction.

ZIMMERMAN (J. R.) & WILLIAMS (D.) : Le moment magnétique du ^{11}B (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1885).

ZIMMERMAN (J. R.) & WILLIAMS (D.) : Moment magnétique de ^{27}Al (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 198).

ZIMMERMAN (J. R.) & WILLIAMS (D.) : Rapport gyromagnétique du ^9Be , des ^{85}Rb , ^{87}Rb , et du ^{133}Cs (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 699).

ZIMMERMAN (J. R.) & WILLIAMS (D.) : Détermination des rapports gyromagnétiques (I) (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 350; erratum, p. 1264).

CHAMBERS (W. H.) & WILLIAMS (D.) : Détermination des rapports gyromagnétiques (II) (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 638).

SHERIFF (R. E.) & WILLIAMS (D.) : Moment magnétique du Sc (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 175).

SHERIFF (R. E.), CHAMBERS (W. H.), WILLIAMS (D.) : Moment magnétique nucléaire du ^{93}Nb (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 476).

SHERIFF (R. E.), CHAMBERS (W. H.) & WILLIAMS (D.) : Moment magnétique du ^{141}Pr (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 482).

c) Méthode du pont.

POUND (R. V.) : Sur les moments nucléaires de ^{127}I , des ^{69}Ga , ^{71}Ga , et du ^{31}P (*Phys. Rev.*, 73, 148, p. 1112).

POUND (R. V.) : Moments magnétiques des ^{63}Cu , ^{65}Cu (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 523).

POUND (R. V.) : Le moment magnétique nucléaire du Br (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1273).

BITTER (F.), ALPERT (N. L.), NAGLE (D. E.), POSS (H. L.) : Mesure des rapports des moments magnétiques du deutérium et du proton (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1271).

ROBERTS (A.) : Le moment magnétique du deutérium (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 979).

POSS (H. L.) : Le moment magnétique du ^{203}Tl (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 637).

DICKINSON (W. C.) & WIMETT (T. F.) : Moment magnétique du ^9Be (*Phys. Rev.*, 75, p. 1769).

POSS (H. L.) : Moment magnétique du ^{13}C , du ^{19}F et des ^{203}Tl , ^{205}Tl (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 600).

THOMAS (H. A.), DRISCOLL (R. L.) & HIPPLE (J. A.) : Mesure du moment du proton en valeur absolue (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 902).

THOMAS (H. A.), DRISCOLL (R. L.) & HIPPLE (J. A.) : Détermination du rapport e/m à partir d'expériences récentes de résonance nucléaire (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 992).

HIPPLE (J. A.), SOMMER (H.), THOMAS (H. A.) : Méthode précise de détermination du Faraday par résonance magnétique (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1877).

GARDNER (J. H.) & PURCELL (E. M.) : Détermination précise du moment magnétique du proton en magnétons de Bohr (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1262).

DICKINSON (W. C.) : Moment magnétique du ^{139}La (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1414).

ANDERSON (H. L.) : Moment précis du rapport gyromagnétique de ^3He (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1460).

HUNTEN (D. M.) : Moment magnétique nucléaire du ^{45}Sc (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 806).

- SOMMER (H.), THOMAS (H. A.) : Détection de la résonance magnétique par une absorption de résonance des ions (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 806).
- BITTER (F.) : Moments magnétiques nucléaires et structure hyperfine des isotopes du Rb (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 150).
- SIEGBHAN (K.) & LINDSTRÖM (G.) : Moments magnétiques du ^3D , du ^7Li , et du ^{19}F (*Nature*, 163, 1949, p. 211).
- KNIGHT (W. D.) & COHEN (V. W.) : Le rapport gyromagnétique nucléaire de ^{51}V (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1421).

5) VARIATIONS DU RAPPORT GYROMAGNÉTIQUE AVEC L'ÉTAT CHIMIQUE

- KNIGHT (W. D.) : Glissement de la fréquence de résonance magnétique dans les métaux (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1259).
- BLOEMBERGEN (N.) : Relaxation magnétique dans le cuivre métallique (*Physica*, 25, 1949, p. 588).
- HYLLERAAS (E.) & SKAVLEM (S.) : Effet d'écran magnétique dans la molécule ^3He (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 117).
- BLOEMBERGEN (N.) & DICKINSON (W. C.) : Glissement de la fréquence de résonance magnétique dans les solutions paramagnétiques (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 179).
- DICKINSON (W. C.) : Dépendance de la raie de résonance nucléaire en regard de la composition chimique (*Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 736).
- TOWNES (C. H.), HERRING (C.), KNIGHT (W. D.) : Effet du paramagnétisme électronique sur les fréquences de résonance magnétique dans les métaux (*Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 852).
- RAMSEY (N. F.) : Effet d'écran magnétique dans les molécules (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 699).
- LINDSTRÖM (G.) : Détermination expérimentale des moments magnétiques du ^2D , et de l' ^1H (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 817).

6) TEMPS DE RELAXATION ET LARGEUR DE RAIE.

- ZAVOISKY (E.) : Relaxation paramagnétique des solutions liquides dans des champs transversaux (*Journ. Phys.*, U. R. S. S., 9, 1945, p. 211).
- FRENKEL (J.) : Sur la théorie des pertes par relaxation, en connexion avec la résonance magnétique dans les solides (*Journ. Phys.*, U. R. S. S., 9, 1945, p. 299).
- ZAVOISKY (E.) : Absorption paramagnétique des sels dans des champs magnétiques transversaux (*Journ. Phys.*, U. R. S. S., 10, 1946, p. 170).
- ZAVOISKY (E.) : Résonance de spin magnétique dans les corps paramagnétiques (*Journ. Phys.*, U. R. S. S., 9, 1945, p. 245).
- BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) & POUND (R. V.) : Effets de relaxation dans la résonance magnétique nucléaire (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679).
- HEITLER (W.) & TELLER (E.) : Influence de la durée dans la méthode de refroidissement magnétique (*Proc. Roy. Soc.*, 135, 1936, p. 629).
- JACOBSON (B. A.) & WANGSNES (R. K.) : Formes des signaux d'induction nucléaire (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 943).
- PAKE (G. E.) & PURCELL (E. M.) : Courbes d'absorption en paramagnétisme nucléaire (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1184).
- CUMMEROW (R. L.), HALLIDAY (D.) & MOORE (G. E.) : Absorption par résonance paramagnétique dans les sels du groupe du fer (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1233).
- PURCELL (E. M.), POUND (R. V.) & BLOEMBERGEN (N.) : Absorption nucléaire magnétique dans l' ^2H gazeux (*Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 986).
- ROLLIN (B. V.) : Résonance magnétique nucléaire et équilibre spin-milieu (*Nature*, 158, 1946, p. 669).
- BLOEMBERGEN (N.) : Thèse de l'Université de Leiden.
- ALPERT (N. L.) : Étude des transitions de phase au moyen de la résonance magnétique (*Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 398; et erratum, p. 1271).
- HAHN (E. L.) : Une méthode précise de résonance nucléaire pour mesurer les temps de relaxation spin-milieu (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 144).
- SOUTIF (M.) & GABILLARD (R.) : Saturation des signaux de résonance paramagnétique nucléaire (*C. R. Ac. Sc.*, Paris, 230, 1950, p. 2012).

- SALPETER (E. E.) : Signaux d'induction nucléaire pour temps de relaxation longs (*Proc. of Phys. Soc.*, 63 A, 1950, p. 337).
- WRIGHT (A.) : Quelques aspects de la relaxation paramagnétique (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1828).
- GARSTENS : Résonance magnétique nucléaire dans les hydrures métalliques (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 397).
- ABRAGAM : Résonance paramagnétique et structure hyperfine dans le groupe de transition du fer (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 534).
- HOLROYD (L. V.), MROWCA (B. A.) & GUTH (E.) : Étude de hauts polymères par le magnétisme nucléaire (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1026).

7) ÉTUDES DE RÉSEAUX CRISTALLINS.

- PURCELL (E. M.), BLOEMBERGEN (N.) & POUND (R. V.) : Absorption par les moments magnétiques nucléaires dans un simple cristal CaF_2 (*Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 988).
- PAKE (G. E.) : Absorption nucléaire dans les cristaux hydratés. Structure fine de la raie du proton (*J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 327).
- PAKE (G. E.) & GUTOWSKY (H. S.) : Relaxation nucléaire dans la glace à -180° (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 979).
- PURCELL (E. M.), BLOEMBERGEN & POUND (R. V.) : Absorption par résonance magnétique nucléaire dans un cristal unique de CaF_2 (*Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 988).
- VAN VLECK (J. H.) : Élargissements dipolaires dans les cristaux (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168).
- GUTOWSKY (H. S.) & PAKE (G. E.) : Magnétisme nucléaire, étude de structure et de rotation moléculaires dans les solides : sels d' NH_4 (*J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1164).
- BLOEMBERGEN (N.) : Interaction de spins nucléaires dans un réseau cristallin (*Physica*, 25, 1949, p. 1).
- BLOEMBERGEN (N.) : Relaxation nucléaire dans un réseau cristallin (*Physica*, 25, 1949, p. 386).
- GUTOWSKY (H. S.), KISTIAKOWSKY (G. B.), PAKE (G. E.) & PURCELL (E. M.) : Études de structure par la résonance nucléaire. I : Réseau cristallin rigide (*J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 972).
- GUTOWSKY (H. S.) & PAKE (G. E.) : Étude de structure. II : Rotation dans les solides (*J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 162).
- NEWMAN (R.) : Résonance du proton dans les phosphates et arsénates acides de K et NH_4 (*J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 669).
- ANDREW (E. R.) : Mouvements moléculaires dans les hydrocarbures solides (*J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 607).
- PRYCE (M. H. L.), STEVENS (K. W. H.) : Théorie des largeurs de raie de résonance magnétique dans les cristaux (*Proc. of Phys. Soc.*, 63 A, 1950, p. 36).
- CARR (E. F.) & KIKUCHI (C.) : Dépendance angulaire de la résonance nucléaire (*Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 470).

8) COUPLAGE PAR MOMENTS QUADRIPOLAIRES.

- TRISCHKA (J. W.) : Interaction quadripolaire dans CsF (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 718).
- RAMSEY (N. F.) : Effet de larges interactions quadripolaires (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 286).
- GORDY (W.) : Relation entre le moment quadripolaire nucléaire et la structure « shell » du noyau (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 139).
- POUND (R. V.) : Interaction par moment électrique quadripolaire nucléaire dans les cristaux (*Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 685).
- BLOEMBERGEN (N.) : Thèse de l'Université de Leiden.

9) ÉTUDES DES RÉGIMES TRANSITOIRES.

- JACOBSON (B. A.) & WANGSNES (R. K.) : Formes des signaux d'induction nucléaire (*Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 943).
- TORREY (H. C.) : Une méthode d'impulsion en résonance magnétique nucléaire (*Bull. Amer. Phys. Soc.*, 24, 1949, p. 60).

TORREY (H. C.) : Nutations transitoires en résonance magnétique nucléaire (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1059).

GOODEN (S. J.) : Effet, sur la résonance nucléaire, d'un changement de champ de 1 millionième (*Nature*, 163, 1950, p. 1014).

SOUTIF (M.) & GABILLARD (R.) : Étude d'un régime transitoire en résonance nucléaire (*Physica* [en cours de publication]).

HAHN (E. L.) : Induction nucléaire due à la précession libre de LARMOR (*Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 297).

10) ÉTUDES A TRÈS-BASSE TEMPÉRATURE.

ROLLIN (B. V.) : Résonance magnétique nucléaire et équilibre spin-milieu (*Nature*, 158, 1946, p. 669).

ROLLIN (B. V.) & HATTON (J.) : Résonance magnétique à basse température (*Nature*, 159, 1947, p. 201).

ROLLIN (B. V.) & HATTON (J.) : Résonance magnétique nucléaire à basses températures (*Nature*, 160, 1947, p. 436).

BITTER (F.), ALPERT (N. L.), POSS (H. L.), LEHR (C. G.) & LIN (S. T.) : Résonance magnétique nucléaire à basses températures (*Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 738).

ALPERT (N. L.) : Étude de l'état solide à l'aide du magnétisme nucléaire (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 637).

ROLLIN (B. V.) & HATTON (J.) : Paramagnétisme nucléaire à basse température (*Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 346).

11) EXCITATION OPTIQUE ET RÉSONNANCE NUCLÉAIRE.

KASTLER (A.) : Quelques suggestions concernant la production optique et la détection optique d'une inégalité de population des niveaux de quantification spatiale des atomes. Application à l'expérience de STERN & GERLACH et à la résonance magnétique (*Journ. de Phys.*, 11, 1950, p. 255).

BITTER (F.) : Détection optique de la résonance H.-F. (*Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 833).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

THÉORIE COSMOGONIQUE DE WEISAKER

Vu et approuvé :

Paris, le 20 décembre 1950.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHÂTELET.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

